VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

УДК 535.3 539.I9

Лекции по молекулярной спектроскопии,
Ю.И.Наберухин, НГУ, Новосибирск,1973

Излагается колебательная и электронная спектроскопия молекул в жидком состоянии. Рассмотрены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния, особое внимание уделено количественному описанию закономерностей люминесценции. Помимо обсуждения чисто теоретических вопросов рассматриваются методы расчета частот и интенсивностей в колебательных спектрах (которые зачастую доводятся до числа) и подробно разбираются некоторые экспериментальные работы. В книге содержится материал, обычно не излагающийся в курсах подобного типа: метод парциальных осцилляторов, теория формы спектральных линий, теория миграции энергии электронных возбуждений.

Лекции предназначены для студентов 4-го курса, специализирующихся в области молекулярной физики и химической физики.

Предисловие

Создать современный курс колебательной и электронной спектроскопии является весьма трудным делом. Основная трудность состоит в том, что оптическая молекулярная спектроскопия развивается очень медленно. Хотя, конечно, каждый год ей посвящается огромное количество работ, новые принципиальные идеи возникают весьма редко. Поэтому курсы оптической спектроскопии поневоле переполнены традиционным материалом, уже неоднократно излагавшимся, и потому в значительной мере скучным как пишущему, так, наверное, и читающему (или слушающему). Здесь нельзя не позавидовать магнитной спектроскопии, которой едва исполнилось двадцать лет, но которая уже успела пройти путь от пеленок до цветущей зрелости. В ней пока невозможно наскучить, ибо ее идеи не успели еще стать общеизвестными.

Одной из главных забот, стоявших передо мной при составлении этих лекций, и было как раз преодоление скучности и традиционности. Для этого, во-первых, был сильно сокращен предмет изложения; полностью исключена спектроскопия газов и двухатомных молекул вместе с сопутствующими им вопросами символики и классификации термов. Кроме того, не рассматриваются и кристаллы, которые требуют изложения очень многих деталей. Таким образом, курс посвящен оптической молекулярной спектроскопии жидкого состояния, то есть наиболее часто используемой области молекулярной спектроскопии. Во-вторых, введен материал, обычно не излагающийся в подобных курсах. Это – теория формы спектральных линий (гл.9) и теория миграции энергии электронного возбуждения (гл.I4). Сюда относится также гл.6, материал которой взят прямо с рабочего стола. В-третьих, для оживления изложения довольно подробно очерчено не-

сколько нерешенных проблем и дано историческое изложение ряда представлений. Наконец, я не считал необходимым придерживаться строго спектроскопической проблематики и делал иногда краткие отступления в область молекулярной физики. Читатель может упрекнуть автора за неудачное выполнение намерений, но, надеюсь, их направленность встретит у него благосклонность.

Несколько слов о литературе. Ссылки на учебники и монографии в тексте даны по фамилии авторов. Полное их библиографическое описание имеется в списке литературы в конце книги. Там же приведен список журнальных статей, ссылки на которые даются в тексте номером в скобках.

3 мая 1973 Ю.Наберухин

Часть I

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Глава I

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

§ I.I. Разделение электронного, колебательного и вращательного движения молекулы

Теоретическая спектроскопия, изучающая переходы атомной системы с одного энергетического уровня на другой под действием электромагнитного излучения, начинается с изучения собственных значений энергии системы. Они находятся в результате решения уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}\psi = E\psi.$$

Поскольку молекула состоит из ядер и электронов, ее гамильтониан можно представить как сумму двух частей

$$\hat{H} = \hat{H}_{яд}(R_i) + \hat{H}_{эл}(r_i, R_k).$$

Первое слагаемое описывает движение ядер, второе – электронов "вокруг" ядер (r_i – координаты электронов, R_k – ядер). Ядра имеют массу, более чем на три порядка превышающую массу электрона, и поэтому движутся значительно медленнее их. Это наводит на мысль в первом приближении считать движения ядер и электронов независимыми и представить, тем самым, волновую функцию молекулы в виде

$$\psi = \psi_n(r_i, R_k)\, u_n^{v}(R). \qquad (I.I)$$

Здесь ψ_n – волновая функция электронного движения, которая зависит от координат ядер R_k как от параметров (n – электронное квантовое число); u_n^{v} – волновая функция колебательного движения ядер (v – колебательное квантовое число). Волновая функция (I.I) не является точным решением временно́го уравнения Шрёдингера. Прямой подстановкой можно показать, что она удовлетворяет ему, если

$$\frac{\partial \psi_n}{\partial R_k} \sim \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial R_k^2} \sim 0 .$$

Равенство нулю производных от электронных функций по ядерным координатам означает, что электроны успевают следить за движениями ядер, успевают подстраиваться под него, т.е. движение электронов происходит адиабатически. Поэтому решение (I.I) называется адиабатическим приближением или приближением Борна-Оппенгеймера, которые ввели его в обиход в 1927 году.

Борн и Оппенгеймер показали, что собственная энергия молекулы разлагается в ряд по малому параметру $\gamma = \sqrt[4]{\frac{m_e}{M}}$ (m_e - масса электрона, M - средняя масса ядер молекулы):

$$E = E_0 + \gamma^2 E_1 + \gamma^4 E_2 + \ldots$$

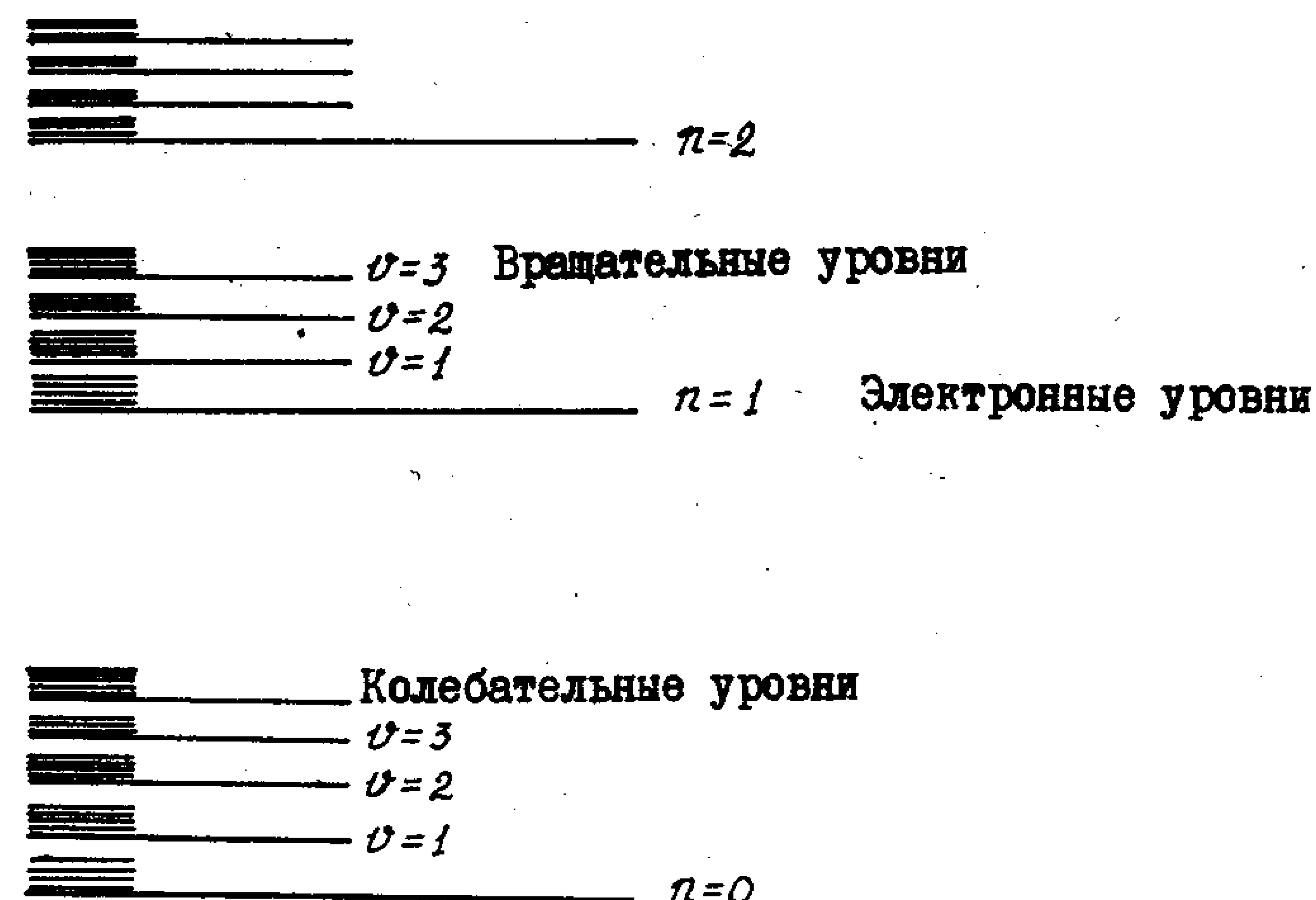
Первый член представляет собой энергию электронного движения, второй - колебательного движения ядер, третий - вращательного движения молекулы как целого. Последующие члены описывают взаимодействие колебаний и вращений, которое происходит, во-первых, вследствие зависимости моментов инерции от расстояний между ядрами, которые изменяются в процессе колебаний, и, во-вторых, вследствие кориолисовых взаимодействий: колебания происходят во вращающихся системах координат. Взаимодействие колебаний и вращений можно учесть строго - оно заключено в точном выражении для оператора энергии, однако здесь мы им заниматься не будем. Неадиабатические поправки к разложению Борна-Оппенгеймера имеют порядок величины γ^3, и ими, следовательно, можно пренебречь при рассмотрении электронно-колебательного движения.

Итак, с хорошей точностью полную энергию молекулы можно представить как сумму трех независимых вкладов:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ}.$$

Существенно, что $E_{эл} \gg E_{кол} \gg E_{вращ}$. Такое соотношение определяет своеобразную структуру энергетических уровней молекулы. Каждый электронный терм сопровождается своим набором колебательных уровней, а те, в свою очередь, имеют вращательную структуру. В настоящем курсе мы будем в основном заниматься спектрами молекул, находящихся в жидком состоянии. В жидкостях, как правило, свободные вращения невозможны, и, значит, вращательная структура отсутствует. По этой причине вращательная спектроскопия здесь не излагается.

Схема энергетических термов молекулы



§ I.2. Классическое решение колебательной задачи

Для определения структуры колебательных уровней необходим, конечно, квантовомеханический расчет. Однако, прежде чем делать его, полезно изложить классическое решение колебательной задачи, поскольку, как мы увидим, существует близкая аналогия между квантовомеханическим и классическим решениями, которая широко используется при расчете колебаний молекул.

Кинетическую энергию колеблющихся ядер можно записать в виде

$$T = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 \qquad (i = 1, 2, \ldots 3N).$$

Здесь x_i - декартовы компоненты векторов отклонений ядер от положений равновесия, N - число ядер в молекуле; для удобства принято $m_1 = m_2 = m_3 = M_1$ (масса первого ядра), $m_4 = m_5 = m_6 = M_2, \ldots$. Потенциальную энергию для колебаний малой амплитуды можно разложить в ряд в окрестности положения равновесия:

$$V(x_1, x_2, \ldots, x_{3N}) = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}\right)_0 x_i x_j + \ldots$$

В этом ряду первыми неравными нулю являются квадратичные члены, поскольку энергию можно отсчитывать от уровня V_0 , а первые производные $\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_0$ равны нулю из условия равновесия. Пренебрегая чле-

нами третьей и высших степеней (гармоническое приближение), получим

$$V(x_i)=\frac{1}{2}\sum_{i,j} b_{ij}\, x_i x_j \;.$$

Зная кинетическую и потенциальную энергию, можно составить уравнения движения, которые в форме Лагранжа имеют вид $\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i}+\frac{\partial V}{\partial x_i}=0$ и представляют собой систему $3N$ завязанных уравнений. Для их решения вводятся новые координаты, в которых уравнения разделяются. Пользуясь известной теоремой линейной алгебры о возможности одновременного приведения двух квадратичных форм к сумме квадратов, можем записать

$$\left.\begin{aligned} T&=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\dot{Q}_i^2 \;,\\ V&=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N}\lambda_i Q_i^2 \;. \end{aligned}\right\} \qquad (I.2)$$

Такая запись кинетической и потенциальной энергий определяет так называемые нормальные координаты Q_i. Их связь с декартовыми координатами задается линейным преобразованием

$$x_i=\sum_{k=1}^{3N} a_{ik}\, Q_k \;. \qquad (I.3)$$

В нормальных координатах уравнения Лагранжа разделяются и принимают вид

$$\ddot{Q}_i+\lambda_i Q_i=0 \;. \qquad i=1,2,\ldots,3N.$$

Их решения есть

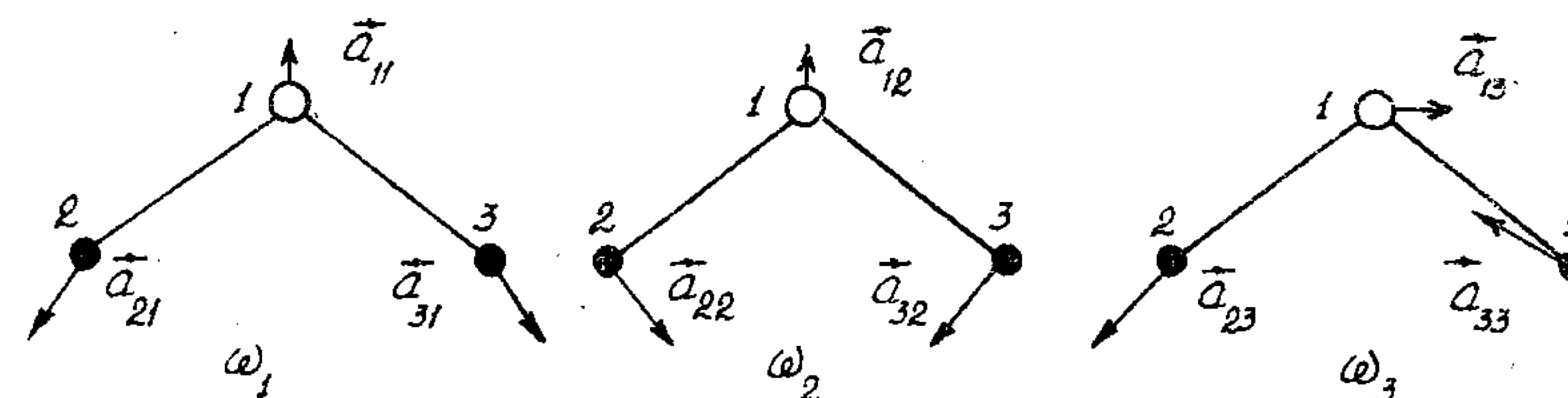
$$Q_i=Q_{i0}\cos(\omega_i t+\delta_i)\;,$$

где $\omega_i=\sqrt{\lambda_i}$ – собственная или нормальная частота колебания. Таким образом, каждая нормальная координата совершает гармоническое колебание независимо от других. Поскольку колебательных степеней свободы $3N-6$ (для линейных молекул $3N-5$), то 6 собственных частот всегда равны нулю. Они относятся к поступательным и вращательным движениям молекулы как целого.

Итак, молекула с точки зрения колебаний представляет собой (в гармоническом приближении) совокупность $3N-6$ независимых осцилляторов, колеблющихся с собственными частотами. При каждом нормальном колебании колеблются, вообще говоря, все ядра молекулы. Конфигурация смещений ядер при каждом нормальном колебании вполне определена и называется формой колебания. Если (I.3) переписать в виде

$$\vec{r}_i=\sum_{k=1}^{N-2}\vec{a}_{ik}\, Q_k \;, \qquad (I.4)$$

то элементы $\vec{a}_{ik}$ и будут задавать, очевидно, векторы смещений ядер при каждом нормальном колебании. Так, для молекулы воды имеется $3N-6=3$ нормальных колебания со следующей формой (схематично):



Из-за малости смещений атома кислорода колебания атомов водорода в нормальных колебаниях ω_1 и ω_3 происходят практически вдоль направления химической связи О–Н. Такие колебания называются валентными (ω_1 – симметричное, ω_3 – антисимметричное). Наоборот, при нормальном колебании ω_2 длина химических связей практически остается неизменной, а изменяется только угол между ними. Такие колебания именуются деформационными.

Способы нахождения нормальных координат и вычисления коэффициентов формы колебаний подробно изложены в главе У.

§ I.3. Квантовомеханическое решение колебательной задачи

Для составления уравнения Шрёдингера колебательного движения молекулы нужно прежде всего записать квантовый гамильтониан системы. Он получается из классического гамильтониана заменой координат и импульсов их операторными выражениями. Классический гамильтониан, выраженный через нормальные координаты, как мы видели, имеет вид

$$H=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}(\dot{Q}_i^2+\lambda_i Q_i^2).$$

Обобщенный импульс, сопряженный нормальной координате, есть $P_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_i} = \dot{Q}_i$. Поэтому для квантовомеханического гамильтониана имеем

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3N-6}(\hat{P}_i^2 + \lambda_i \hat{Q}_i^2).$$

Подставляя сюда операторное выражение для импульса $\hat{P}_i = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial Q_i}$, представим уравнение Шрёдингера $\hat{H}\psi = E\psi$ в привычном виде

$$\sum_i \frac{\partial^2 \psi}{\partial Q_i^2} + \frac{2}{\hbar^2}\left(E - \frac{1}{2}\sum_i \lambda_i Q_i^2\right)\psi = 0. \qquad (I.5)$$

Легко видеть, что в этом уравнении переменные разделяются, если собственную энергию записать как сумму $E = \sum_i E_i$, а полную волновую функцию как произведение функций, зависящих только от одной нормальной координаты

$$\psi = u_1(Q_1)u_2(Q_2)\ldots u_{3N-6}(Q_{3N-6}).$$

Тогда из (I.5) следует, что уравнение Шрёдингера для каждого нормального колебания есть

$$\frac{d^2 u_i}{dQ_i^2} + \frac{2}{\hbar^2}\left(E_i - \frac{1}{2}\lambda_i Q_i^2\right)u_i = 0. \qquad (I.6)$$

Это известное уравнение гармонического осциллятора, рассматриваемое в любом курсе квантовой механики. Оно определяет собственные значения энергии осциллятора

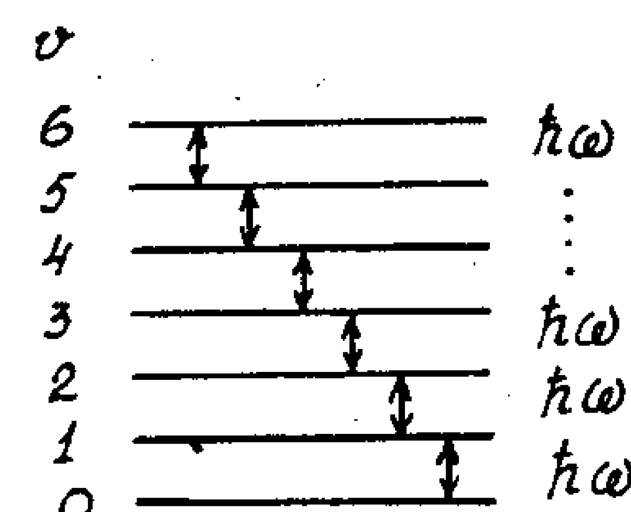
$$E_i = \hbar\omega_i\left(\upsilon_i + \frac{1}{2}\right), \qquad (I.7)$$

где $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$ и колебательное квантовое число пробегает значения $\upsilon_i = 0, 1, 2, \ldots$, и его собственные волновые функции

$$u_i = \frac{1}{N_{\upsilon_i}} e^{-\gamma_i \frac{Q_i^2}{2}} H_{\upsilon_i}(\sqrt{\gamma_i}\,Q_i), \qquad (I.8)$$

где H_{υ_i} – полиномы Эрмита, $\gamma_i = \frac{\omega_i}{2\pi\hbar}$, N_{υ_i} – нормировочная постоянная.

Таким образом, согласно квантовой механике, энергетические уровни гармонического осциллятора представляют собой бесконечную совокупность термов, каждый из которых отстоит от соседних на величину $\hbar\omega$. Вероятность переходов между уровнями под действием света пропорциональна квадрату матричного элемента дипольного момента



Уровни гармонического осциллятора

$$W_{ik} \sim \vec{M}_{ik}^2 \sim Q_{ik}^2$$

(подробнее см. в главе 2). Пользуясь выражениями для собственных функций (I.8), можно показать, что отличны от нуля только следующие матричные элементы нормальной координаты:

$$[Q_i]_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+1} = \int u_{\upsilon_{i+1}}^* Q_i u_{\upsilon_i} dQ_i = \left[\frac{\hbar}{2\omega_i}(\upsilon_i + 1)\right]^{1/2}. \qquad (I.9)$$

Поэтому в спектрах излучения или поглощения осциллятора будет проявляться одна собственная частота ω_i. Именно в этом заключается аналогия классического и квантового подхода к колебаниям молекулы: и в классической, и в квантовой механике в гармоническом приближении колебательный спектр состоит из одних и тех же собственных частот $\omega_i = \sqrt{\lambda_i}$.

Среди всех собственных частот молекулы некоторые могут иметь одинаковое значение $(\omega_i = \omega_k = \ldots)$. Такие вырожденные колебания невозможно различить экспериментально. Их суммарная энергия выражается, очевидно, формулой

$$E = \hbar\omega\left(\upsilon + \frac{d}{2}\right), \qquad \upsilon = 0, 1, 2, \ldots, \qquad (I.10)$$

где d – кратность вырождения.

Реальные колебания молекул можно считать гармоническими только в первом приближении. Для описания отклонений от гармонических колебаний – ангармонизма – нужно учесть члены третьей и высших степеней в потенциальной энергии

$$V = \frac{1}{2}\sum_i \lambda_i Q_i^2 + \sum_{ijk} a_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \sum_{ijkl} b_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l.$$

При такой потенциальной энергии переменные в уравнении Шрёдингера не разделяются, и молекулярные осцилляторы становятся зависимыми друг от друга. Поскольку отклонения от гармоничности малы, взаимодействие между нормальными колебаниями можно трактовать как слабое возмущение их друг другом и для его описания применить теорию возмущений. В результате собственная колебательная энергия молекулы выразится рядом

$$E=\sum_k \hbar\omega_k(v_k+1/2)+\sum_k \hbar x_{kk}(v_k+1/2)^2+$$
$$+\sum_{k>l}\hbar x_{kl}(v_k+1/2)(v_l+1/2)+\dots\quad, \qquad (I.II)$$

где $x_{ik}\ll\omega_k$ – постоянные ангармоничности. С помощью этого выражения для основных частот молекулы получаем

$$\omega_k'=\frac{E(v_k=1)-E(v_k=0)}{\hbar}=\omega_k+2x_{kk}+\frac{1}{2}\sum_l x_{kl}\,. \qquad (I.I2)$$

Таким образом, учет ангармоничности приводит к тому, что наблюдаемые частоты ω_k' становятся отличными от гармонических собственных частот ω_k и зависят от коэффициентов ангармоничности.

Совершенно другую картину мы получим при классическом описании ангармонизма. Уравнения движения теперь будут иметь вид

$$\ddot{Q}_i+\lambda_i Q_i+\sum_{jk}a_{ijk}Q_jQ_k+\ldots=0.$$

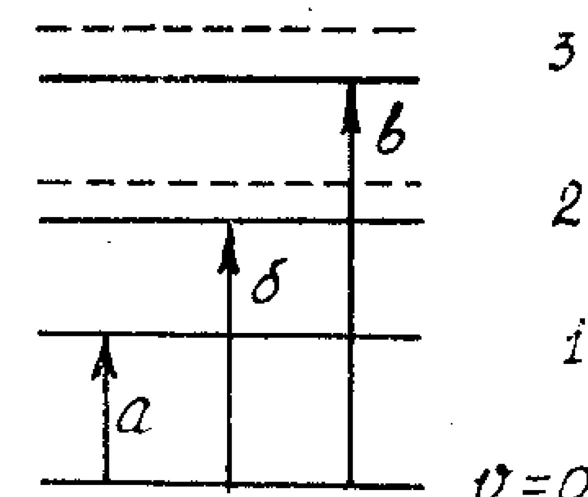
Решение этого нелинейного уравнения ищется в виде ряда Фурье

$$Q_i=Q_{io}\cos\omega_i t+\sum_{k=2}^{\infty}y_{ik}\cos k\omega_i t.$$

Таким образом, частота основной гармоники здесь не зависит от ангармонизма и совпадает с гармонической частотой. От ангармонических членов потенциальной энергии зависят лишь амплитуды y_{ik} высших гармоник.

Следовательно, аналогия между классическим и квантовым описанием колебаний молекулы ограничивается только гармоническим приближением. Различие двух описаний связано с разным характером уравнений движения: при учете ангармонизма классические уравнения движения становятся нелинейными, а уравнение Шрёдингера линейно всегда (по волновой функции), ангармонизм только изменяет вид оператора энергии.

При учете ангармонизма становятся возможными переходы (под влиянием электромагнитного излучения) между любыми уровнями осциллятора. В частности, переход с основного уровня $(v=0)$ на второй возбужденный колебательный уровень $v=2$ называется первым обертоном, переход $0\to3$ – вторым обертоном и т.д. В этой терминологии собственная частота (переход $0\to1$) называется основным тоном. В классическом описании частоты обертонов колебаний малой амплитуды



a – основной тон
$б$ – первый обертон
$в$ – второй обертон

кратны основной частоте, в квантовом – это не так. Например, для первого обертона из (I.II) получаем

$$\omega_i'(0\text{-}2)=2\omega_i+6x_{ii}+\sum_l x_{il}\,.$$

Сравнивая это с (I.I2), имеем

$$\omega_i'(0\text{-}2)=2\omega_i'(0\text{-}1)+2x_{ii}\,. \qquad (I.I3)$$

Коэффициент ангармоничности x_{ii} описывает, следовательно, отклонение частоты обертона от кратности с частотой основного тона. Обычно $x_{ii}<0$, что соответствует сближению колебательных уровней по мере приближения энергии возбуждения к энергии диссоциации. Колебательные спектры молекул показывают, что кратность частот обертонов никогда не наблюдается. Тем самым колебательная спектроскопия экспериментально демонстрирует неприменимость классической механики к описанию молекулярных движений.

Поскольку ангармонизм приводит к взаимодействию нормальных колебаний, становится возможным возбудить одним квантом света одновременно несколько колебательных осцилляторов ("многоквантовые" переходы). В результате возникают тоны с частотами, приблизительно равными (с точностью до коэффициентов ангармоничности) суммам или разностям частот разных осцилляторов, например, $\omega_1+\omega_2$, $\omega_1+2\omega_2$, $\omega_1-\omega_2$, $\omega_1+\omega_2+\omega_3$ и т.д. Опыт показывает, что интенсивность линий, соответствующих обертонам и составным тонам, как в ИК-поглощении, так и особенно в КР, на несколько порядков меньше интенсивности основных тонов.

Коэффициенты ангармоничности сейчас определены для ряда простых молекул на основе анализа колебательно-вращательных спектров паров. Для примера приводим данные для молекулы воды (по работе [I]).

ω_1 = 3835,37
ω_2 = I647,59 } гармонические частоты
ω_3 = 3938,74

x_{11}	= – 45,I8	x_{12}	= – I5,I4
x_{22}	= – I7,04	x_{13}	= – I65,48
x_{33}	= – 44,62	x_{23}	= – I9,99

$y_{111} = 0,47$	$y_{112} = -0,10$	$y_{233} = -0,81$
$y_{222} = -0,60$	$y_{122} = -0,10$	$y_{113} = 0,68$
$y_{333} = -0,45$	$y_{223} = 1,55$	$y_{123} = -1,72$

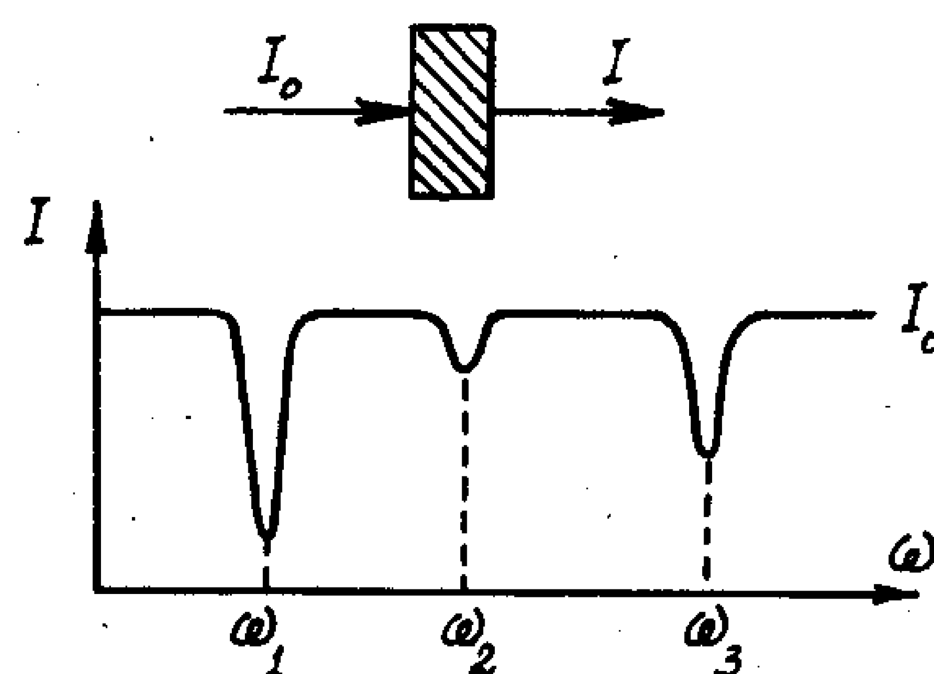
Все цифры в см$^{-1}$. y_{ijk} – кубические коэффициенты ангармоничности, соответствующие члену

$$\sum_{i\geq j\geq k} y_{ijk}\,(v_i+1/2)(v_j+1/2)(v_k+1/2)$$

в разложении (I.II).

§ I.4. Проявление колебательных переходов в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии

Экспериментально исследовать колебательные спектры молекул можно двумя способами. Наиболее прямым образом они проявляются в резонансном поглощении. Молекула может поглощать излучение только на частотах, соответствующих колебательным переходам. Поэтому пучок света, прошедший через слой вещества, будет ослабляться только тогда, когда частота света окажется равной собственной колебательной частоте (резонансное поглощение). Зависимость прозрачности вещества I/I_o от частоты падающего излучения называется спектром поглощения. Поскольку собственные частоты молекулярных колебаний соответствуют инфракрасному диапазону электромагнитного излучения, колебательный спектр поглощения называют просто инфракрасным поглощением (для кратности ИК-поглощением). Частоты (энергии) колебательных переходов принято измерять в единицах "обратный сантиметр" (см$^{-1}$). Частота, выраженная в см$^{-1}$, равна величине, обратной длине волны света, выраженной в см:

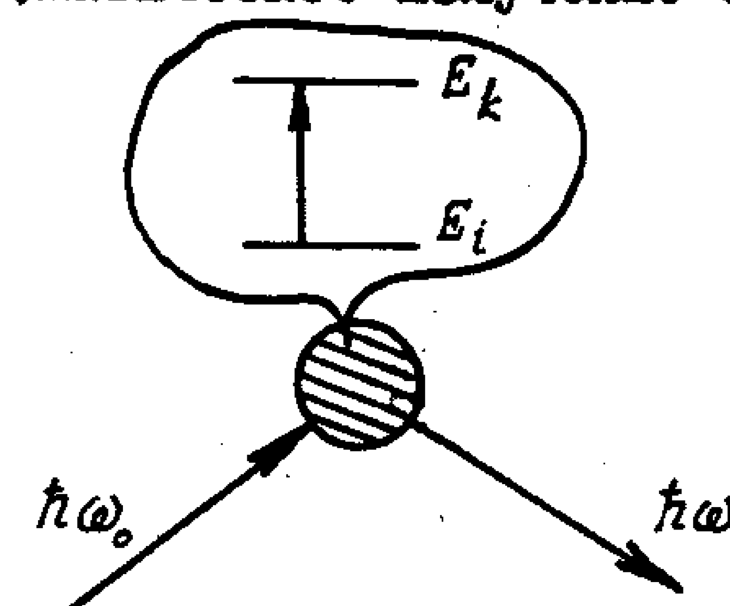


Инфракрасный спектр поглощения

$\omega(см^{-1}) = \dfrac{1}{\lambda(см)} = \dfrac{\nu(сек^{-1})}{c}$. Типичная колебательная частота молекулы составляет 1000 см$^{-1}$, что соответствует длине волны света 10 мк = 10^{-3} см.

Более косвенно колебательные переходы проявляются в спектрах комбинационного рассеяния. Явление комбинационного рассеяния (КР)

очень просто понять, если представить поток излучения как совокупность фотонов. Взаимодействие света с веществом на этом языке изображается как столкновение фотонов с молекулами. Пусть мы имеем монохроматическое излучение с частотой ω_o, так что энергия фотона $\hbar\omega_o$, и молекула до взаимодействия со светом находится в состоянии с колебательной энергией E_i. Столкновение молекулы с фотоном может быть упругим и неупругим. При упругом столкновении не происходит обмена внутренней энергией между частицами, и поэтому рассеянный молекулой фотон будет иметь ту же энергию $\hbar\omega_o$, что и налетающий.



Явление комбинационного рассеяния

Такое рассеяние света, при котором не происходит изменение его частоты, называется релеевским рассеянием. При неупругом столкновении фотона с молекулой они обмениваются энергией, так что после столкновения молекула оказывается в состоянии E_k, а фотон имеет энергию $\hbar\omega$. Согласно закону сохранения энергии,

$$\hbar\omega_o + E_i = \hbar\omega + E_k ,$$

и поэтому

$$\omega = \omega_o + \frac{E_i - E_k}{\hbar} = \omega_o + \omega_{ik}$$

Таким образом, частота рассеянного кванта ω отличается от частоты налетающего фотона на собственную колебательную частоту молекулы ω_{ik}. Неупругое рассеяние света с изменением частоты и представляет собой комбинационное рассеяние. Изложенная только что логика принадлежит немецкому физику Смекалю (1923 г.). В 1925 г., еще до создания квантовой механики, Гейзенберг и Крамерс получили свою знаменитую формулу, описывающую интенсивность комбинационного рассеяния. В 1927 г. Дирак усовершенствовал эту формулу, учтя квантование света. Однако экспериментально явление комбинационного рассеяния было открыто в 1928 г. в Индии Раманом на жидкостях и Ландсбергом и Мандельштамом в СССР на кристаллах, причем эти авторы не знали о предыдущих теоретических работах.

При комнатных температурах (300°К) kT = 208 см$^{-1}$, и колебательные уровни с частотами ~ 1000 см$^{-1}$ очень слабо населены. По-

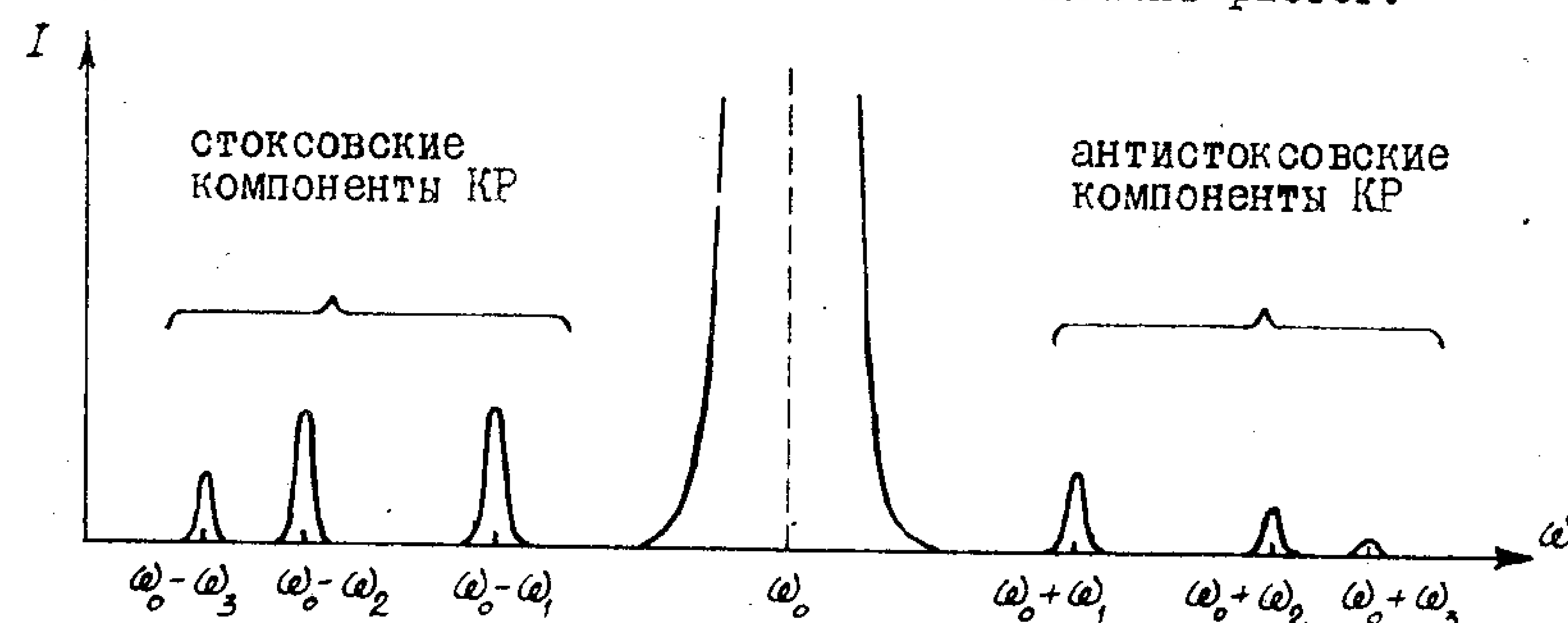
этому бо́льшая часть молекул находится на основном колебательном уровне E_o а свет, отдавая молекуле энергию, может возбуждать колебания. При этом частота рассеянного света уменьшается ($E_i - E_k = E_o - E_k = -\hbar\omega_{кол}$) :

$$\omega = \omega_o - \omega_{кол}$$

Такое комбинационное рассеяние называется стоксовским.(В спектроскопии стоксовским называют любой процесс преобразования света с уменьшением его частоты). Если же молекула до столкновения с фотоном находилась в возбужденном колебательном состоянии, то она может отдать энергию возбуждения фотону, и частота рассеянного света тогда увеличится

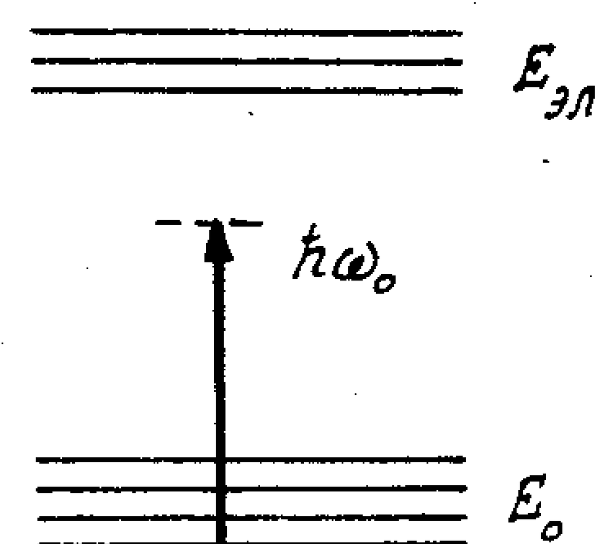
$$\omega = \omega_o + \omega_{кол}$$

(антистоксовское комбинационное рассеяние). Поскольку колебательно возбужденных молекул мало, интенсивность антистоксовских компонент КР всегда меньше, чем стоксовских, причем с повышением температуры интенсивность антистоксовских компонент растет.



Общая картина спектра комбинационного рассеяния. На частоте ω_o находится линия релеевского рассеяния, интенсивность которой на 3-4 порядка превышает интенсивность линий комбинационного рассеяния.

Частота ω_o "возбуждающего" комбинационное рассеяние света всегда много больше колебательных частот и на практике лежит в видимой области спектра (наиболее часто для возбуждения используется линия 4358 A^o свечения ртутных паров или излучение 6328 A^o *He-Ne* лазера). В этом диапазоне частот у молекул нет никаких энергетических уровней, и значит, возбуждающий свет не может поглощаться молекулой. Механизм воздействия света на молекулу здесь состоит в другом. В поле электромагнитной волны электроны молекулы смещаются, и в молекуле индуцируется дипольный момент. Изменение со временем этого индуцированного момента и обуславливает рассеянное излучение. Для не очень сильных мощностей света индуцированный момент будет пропорционален напряженности электрического поля световой волны



Расположение энергии возбуждающего кванта относительно уровней молекулы.

$$\vec{M}_{инд} = \alpha \vec{E}.$$

Коэффициент пропорциональности называется поляризуемостью молекулы, и характеризует способность электронной оболочки деформироваться во внешем поле. Приведенная запись индуцированного момента подразумевает, что его направление совпадает с направлением приложенного поля. Это, как правило, не так, поскольку электронная оболочка молекулы не обладает сферической симметрией. Поэтому нужно записать

$$M_i^{инд} = \sum \alpha_{ik} E_k \qquad (i,k = x,y,z) .$$

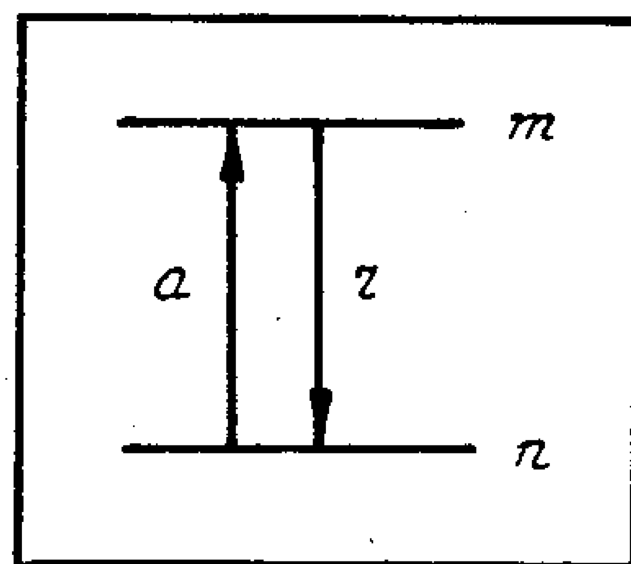
Величина, линейно связывающая два вектора, называется в математике тензором. Следовательно, α_{ik} являются компонентами некоторого тензора - тензора поляризуемости молекулы.

Глава 2

ИНТЕНСИВНОСТЬ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ИНФРАКРАСНОМ ПОГЛОЩЕНИИ И КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ

§ 2.I. Вероятность поглощения и испускания

Вероятности поглощения и испускания излучения можно выразить через коэффициенты Эйнштейна, которые были им введены феноменологически и выражения для которых строго обосновываются в квантовой электродинамике. Вероятность в I сек. *) поглощения излучения, имеющего плотность $\rho_\alpha(\omega,\Omega)$ (то есть энергию в расчете на I см^3 и на единичный интервал частоты в единичном телесном угле) и поляризацию α, есть (Блохинцев, § 5)



$$dW_a = b^{\alpha}_{nm}\,\rho_\alpha(\omega,\Omega)\,d\Omega, \qquad (2.I)$$

а вероятность излучения

$$dW_z = [\,b^{\alpha}_{mn}\,\rho_\alpha(\omega,\Omega) + a^{\alpha}_{mn}\,]\,d\Omega. \qquad (2.2)$$

Между коэффициентами Эйнштейна для спонтанного a^{α}_{mn} и индуцированного b^{α}_{mn} испускания существует соотношение

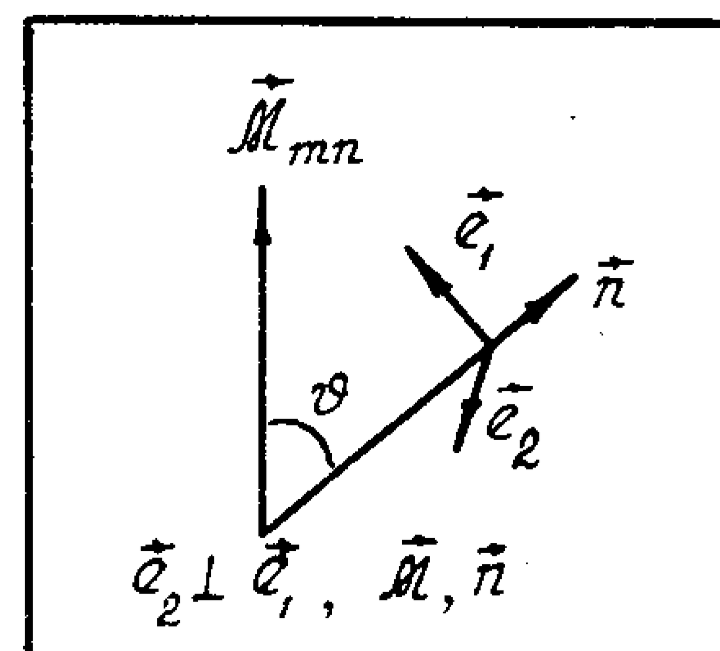
$$\frac{a^{\alpha}_{mn}}{b^{\alpha}_{mn}} = \frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^3} \qquad (2.3)$$

Далее (Блохинцев, § 88),

*) Строго говоря, эту величину нельзя называть вероятностью. Речь идет о скорости процесса поглощения, т.е. о числе элементарных актов поглощения в I сек.

$$\left.\begin{aligned} b^{1}_{mn} &= b^{1}_{nm} = \frac{4\pi^2}{\hbar^2}|\vec{M}_{mn}|^2\sin^2\vartheta,\\ b^{2}_{mn} &= b^{2}_{nm} = 0, \end{aligned}\right\} \qquad (2.4)$$

где $\vec{M}_{mn}$ – матричный элемент дипольного момента молекулы, а ϑ – угол между вектором дипольного момента и направлением излучения $\vec{n}$. Согласно этим формулам, вектор электрического поля излучения лежит в плоскости, содержащей $\vec{M}$ и $\vec{n}$ (поле поляризовано по направлению $\vec{e}_1$).



Выписанные формулы можно применять для расчета инфракрасного поглощения непосредственно. Что касается комбинационного рассеяния, то здесь нужны комментарии. Вероятность рассеяния записывается в виде

$$dW_{kp} = \left[\frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^3} + \rho'(\omega,\Omega')\right]\frac{4\pi^2}{\hbar^2}|\vec{M}_{\tilde{m}\tilde{n}}|^2\sin^2\vartheta\,d\Omega'. \qquad (2.5)$$

При этом под начальным состоянием $\tilde{m}$ нужно понимать ситуацию, когда молекула находится в энергетическом состоянии m и имеется квант возбуждающего излучения с частотой ω_0, а под конечным состоянием системы $\tilde{n}$ ситуацию, когда молекула перешла в состояние n и вместо кванта $\hbar\omega_0$ появился рассеянный квант $\hbar\omega$. Из формулы (2.5) видно, что рассеянное излучение состоит из двух вкладов. Первое слагаемое описывает спонтанный процесс, и соответствующее ему излучение называется спонтанным комбинационным рассеянием (СКР или просто КР). Второе слагаемое пропорционально плотности энергии с частотой рассеянного света $\rho'(\omega,\Omega')$. Эта энергия возникает за счет комбинационного рассеяния других молекул системы, отличных от рассматриваемой. Таким образом, при наличии "стороннего" (по отношению к данной молекуле) рассеянного излучения вероятность преобразования возбуждающего кванта в рассеянный квант увеличивается. Поэтому излучение, соответствующее второму слагаемому, называется вынужденным комбинационным рассеянием (ВКР).

Матричный элемент $\vec{M}_{\tilde{m}\tilde{n}}$ в (2.5) представляет собой не что иное, как матричный элемент индуцированного дипольного момента $\vec{M}^{инд}_{mn}$, и, следовательно, он пропорционален полю возбужденного излучения: $\vec{M}^{инд}_{mn} \sim \alpha_{mn}\,\rho(\omega_0,\Omega)$. Еще раз подчеркнем, что ВКР обусловлено

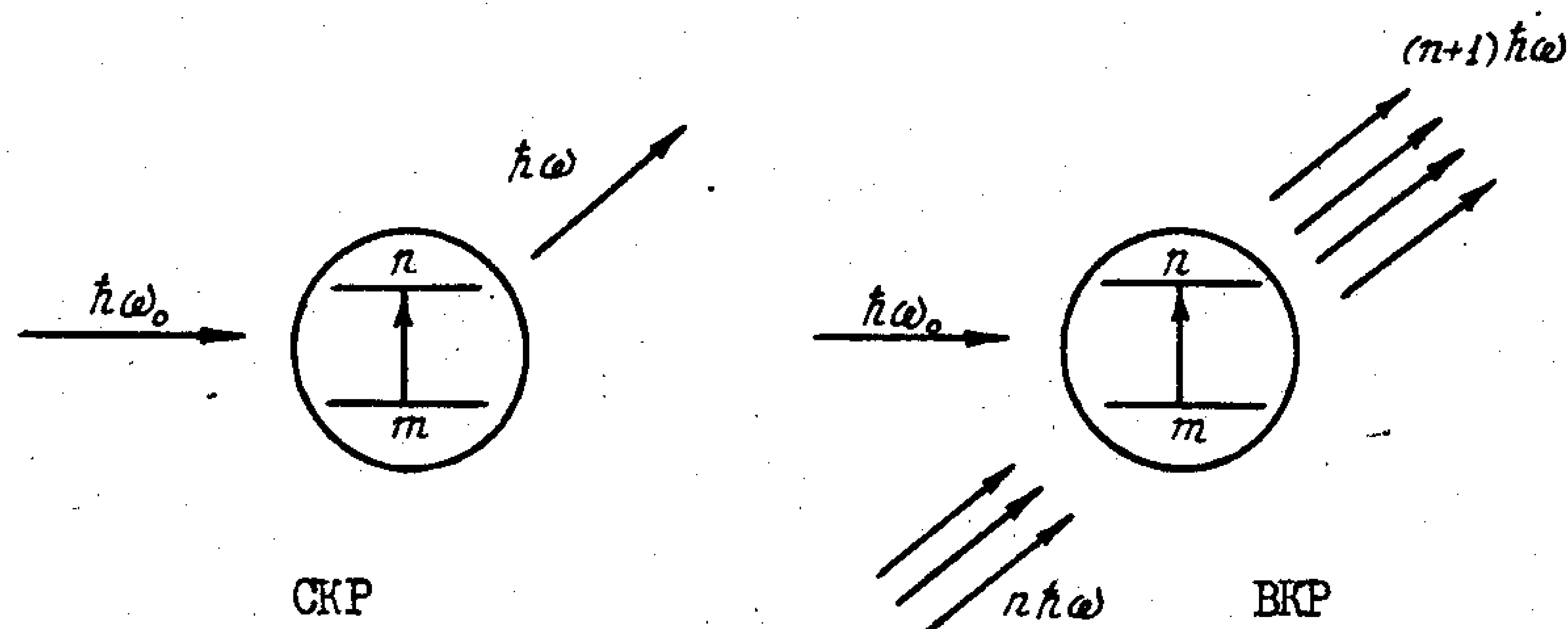


Схема спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния.

полем рассеянного излучения других молекул $\rho'(\omega,\Omega')$, а вовсе не полем возбуждающего излучения $\rho(\omega_o,\Omega)$, которое имеет другую частоту и определяет индуцированный дипольный момент $\vec{\mathcal{M}}^{инд}$. Поскольку в комбинационное рассеяние преобразуется всего 10^{-9} – 10^{-10} от интенсивности возбуждающего света, ВКР становится существенным только при огромных мощностях возбуждающего излучения. Спонтанное КР можно считать индуцированным "нулевыми колебаниями вакуума" с плотностью $\frac{\hbar\omega^3}{8\pi^3c^3}$. Плотность ВКР $\rho'(\omega,\Omega')$ сравнивается с этой плотностью только при мощностях возбуждающего излучения порядка 100 Мвт/см^2 = 10^8 вт/см^2. Такие огромные мощности получаются сегодня при помощи мощных импульсных лазеров. Мощности использовавшихся до последнего времени в качестве источников возбуждения КР разрядных ртутных ламп составляют всего десятки милливатт. ВКР изучается весьма недавно (открыто в 1962 году), и пока не ясно, какую информацию можно извлечь из него для молекулярной физики. Поэтому в дальнейшем мы им заниматься не будем.

Итак, при обычных небольших мощностях возбуждающего излучения комбинационное рассеяние является спонтанным процессом с вероятностью

$$dW_{kp} = \frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3}|\vec{\mathcal{M}}^{инд}_{mn}|^2 \sin^2\vartheta\, d\Omega'. \qquad (2.6)$$

Мы уже упоминали, что компоненты индуцированного дипольного момента связаны с компонентами напряженности индуцирующего поля E_k соотношением

$$\mathcal{M}_i^{инд} = \sum_k \alpha_{ik} E_k \qquad (i,k = x,y,z),$$

где α_{ik} – компоненты тензора поляризуемости. Выражение для этого тензора через параметры молекулы может быть получено методами квантовомеханической теории возмущений (Берестецкий, Лифшиц, Питаевский, § 60; Сущинский, §§ 4-6):

$$(\alpha_{ik})_{mn} = \frac{1}{\hbar}\sum_r \left[\frac{(\mathcal{M}_i)_{mr}(\mathcal{M}_k)_{rn}}{\omega_{rm}-\omega_o} + \frac{(\mathcal{M}_k)_{mr}(\mathcal{M}_i)_{rn}}{\omega_{rn}+\omega_o}\right]. \qquad (2.7)$$

В этой формуле, называемой формулой Гейзенберга-Крамерса, i и k обозначают тензорные (векторные) индексы $(i,k = x,y,z)$, индексы m и n обозначают квантовые числа начального и конечного уровня молекулы. Суммирование проводится по всем электронным уровням молекулы. Формула (2,7) верна, если только частота возбуждающего света ω_o далека от резонанса с частотами электронного поглощения $(\omega_o \neq \omega_{rm})$. При этом условии тензор поляризуемости симметричен $\alpha_{ik}=\alpha_{ki}$. Случай $\omega_o \approx \omega_{rm}$ соответствует так называемому резонансному комбинационному рассеянию и требует специального рассмотрения (см. Берестецкий, Лифшиц, Питаевский, § 64).

§ 2.2. Зависимость матричных элементов от нормальных координат

Займемся более подробно структурой матричного элемента собственного дипольного момента молекулы, определяющего интенсивность ИК-поглощения. Поскольку полная волновая функция молекулы, как упоминалось в § 1.1, имеет вид

$$\psi = \psi_n(r,R)\, u_n^{v}(R),$$

то матричный элемент дипольного момента между колебательными уровнями v и v' основного электронного состояния $(n=0)$ запишется как

$$\vec{\mathcal{M}}_{oo}^{vv'} = \int \tilde{\psi}_o(r,R)\tilde{u}_o^{v}(R)\vec{\mathcal{M}}(r,R)\psi_o(r,R)u_o^{v'}(R)\,dr\,dR =$$
$$= \int \hat{u}_o^{v}(R)[\vec{\mathcal{M}}(R)]_{oo}\, u_o^{v'}(R)\,dR. \qquad (2.8)$$

Здесь

$$[\vec{\mathcal{M}}(R)]_{oo} = \int \hat{\psi}_o(r,R)\vec{\mathcal{M}}(r,R)\psi_o(r,R)\,dr$$

есть матричный элемент дипольного момента, усредненный по электронным волновым функциям. Формула (2.8) показывает, что при вы-

числении матричного элемента по колебательным подуровням можно опустить индексы электронных уровней, подразумевая, что все входящие в формулы величины есть матричные элементы по электронным функциям основного состояния. Таким образом, можно забыть об электронных волновых функциях и оставить только колебательные. Формула (2.8) запишется тогда в виде

$$\vec{M}_{\upsilon\upsilon'} = \int \tilde{u}_{\upsilon}(R)\, \vec{M}(R)\, u_{\upsilon'}(R)\, dR . \tag{2.9}$$

Аналогичная запись справедлива и для матричных элементов тензора поляризуемости

$$[\alpha_{ik}]_{\upsilon\upsilon'} = \int \tilde{u}_{\upsilon}(R) [\alpha_{ik}(R)]_{oo}\, u_{\upsilon'}(R)\, dR , \tag{2.10}$$

т.е. по колебательным функциям усредняется тензор поляризуемости основного электронного состояния $[\alpha_{ik}]_{oo}$. Однако доказательство этого утверждения не очень просто. Оно следует из внимательного исследования вида тензора (2.7) и составляет содержание так называемой теории поляризуемости Плачека. Один из вариантов доказательства приведен в книге Сущинского (§ 6), однако в такой сложной форме, что его вряд ли можно рекомендовать читателю. Плачек показал, что запись (2.10) справедлива, только если выполняются условия

$$\omega_o < \omega_e ,$$
$$\omega_o \gg \omega_{кол} ,$$
$$\omega_e - \omega_o \gg \omega_{кол}$$

(ω_e – частота первого электронного перехода, $\omega_{кол}$ – собственная колебательная частота молекулы). Эти условия означают, что возбуждающий свет не находится в резонансе ни с одним из уровней молекулы. Поэтому свет не влияет на движение ядер, и рассеяние можно рассчитывать при фиксированной ядерной конфигурации. Именно в этом смысл записи (2.10).

Поскольку колебания малы, дипольный момент можно разложить в ряд по нормальным координатам вблизи положения равновесия:

$$\vec{M}(R) = \vec{M}(0) + \sum_{i=0}^{3N-6} \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i}\right)_o Q_i + \frac{1}{2}\sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 \vec{M}}{\partial Q_i \partial Q_k}\right)_o Q_i Q_k + \ldots$$

Подставим это разложение в (2.9) и рассмотрим переход, соответствующий возбуждению одного, i-ого, осциллятора. Тогда

$$u_{\upsilon} = u_{\upsilon_1}(Q_1)\, u_{\upsilon_2}(Q_2) \ldots u_{\upsilon_i}(Q_i) \ldots$$
$$u_{\upsilon'} = u_{\upsilon_1}(Q_1)\, u_{\upsilon_2}(Q_2) \ldots u_{\upsilon_i'}(Q_i) \ldots$$

и

$$\vec{M}_{\upsilon_i\upsilon_i'} \equiv \vec{M}_{\upsilon_1\upsilon_2\ldots\upsilon_i\ldots;\,\upsilon_1\upsilon_2\ldots\upsilon_i'\ldots}(R) = \tag{2.11}$$
$$= \vec{M}(0)\,\delta_{\upsilon_i\upsilon_i'} + \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i}\right)_o Q_i^{\upsilon_i\upsilon_i'} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \vec{M}}{\partial Q_i^2}\right)_o [Q_i^2]^{\upsilon_i\upsilon_i'} + \ldots .$$

Здесь учтено условие ортогональности колебательных функций

$$\int \tilde{u}_{\upsilon_i}(Q_i)\, u_{\upsilon_i'}(Q_i)\, dQ_i = \delta_{\upsilon_i\upsilon_i'} .$$

Для перехода с изменением колебательного квантового числа на единицу $\upsilon_i \to \upsilon_i + 1$ (основной тон) в гармоническом приближении отличны от нуля только матричные элементы первой степени координаты

$$[Q_i]_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+1} = \left[\frac{\hbar}{2\omega_i}(\upsilon_i+1)\right]^{1/2} . \tag{2.12}$$

Используя это в формуле (2.11), получим

$$\vec{M}_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+1} = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i}\right)_o [Q_i]_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+1} = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i}\right)_o \left[\frac{\hbar}{2\omega_i}(\upsilon_i+1)\right]^{1/2} = \tag{2.13}$$
$$= [\vec{M}_i]_{01}\sqrt{\upsilon_i+1} ,$$

где $[\vec{M}_i]_{01} = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i}\right)_o [Q_i]_{01} = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i}\right)_o \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_i}}$. Поскольку согласно (2.1) и (2.4), вероятность поглощения пропорциональна квадрату матричного элемента перехода, мы приходим к выводу, что интенсивность инфракрасного поглощения пропорциональна квадрату производной дипольного момента по соответствующей нормальной координате

$$J_{ик} \sim \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i}\right)_o^2 .$$

Этот вывод легко понять с точки зрения классической электродинамики. Для того, чтобы происходило поглощение излучения с частотой, равной частоте собственных колебаний молекулы, необходимо, чтобы с этой частотой изменялся ее дипольный момент. Иными словами, необходимо, чтобы колебания модулировали собственный дипольный момент молекулы. Если такой модуляции нет, т.е. если $\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q_i} = 0$, то поглощение отсутствует.

Рассмотрим теперь переходы с изменением колебательного квантового числа одного осциллятора на 2 : $\upsilon_i \to \upsilon_i + 2$ (обертон). В гармоническом приближении будут отличными от нуля только матричные элементы квадрата нормальной координаты

$$[Q_i^2]_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+2} = \frac{\hbar}{2\omega_i}\sqrt{(\upsilon_i+1)(\upsilon_i+2)} .$$

Поэтому из (2.II) получим

$$\vec{\mathcal{M}}_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+2} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_i^2}\right)_0 [Q_i^2]_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+2}$$

Таким образом, интенсивность обертона может быть отличной от нуля даже для гармонического осциллятора, если только $\frac{\partial^2\mathcal{M}}{\partial Q^2} \neq 0$. Нелинейную зависимость дипольного момента от нормальной координаты, приводящую к отличию от нуля второй производной, принято называть электрической (или электрооптической) ангармоничностью. Такая терминология подразумевает, что вторые производные всегда малы (много меньше первых) и в первом приближении ("гармоническом") интенсивностью обертонов можно пренебречь. Однако в дальнейшем мы увидим (§ 7.5), что это заключение, вообще говоря, неверно. Имеются молекулы, для определенных колебаний которых электрооптическая ангармоничность всегда велика.

Если учесть, кроме электрической, еще и механическую ангармоничность (т.е. члены в потенциальной энергии 3-ей и высших степеней по координате), то для перехода $\upsilon \to \upsilon+2$ будет отличен от нуля и матричный элемент первой степени нормальной координаты. Поэтому для обертона

$$\vec{\mathcal{M}}_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+2} = \left(\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_i}\right)_0 [Q_i]_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+2} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_i^2}\right)_0 [Q_i^2]_{\upsilon_i}^{\upsilon_i+2} .$$

Первое слагаемое возникает из-за механической ангармоничности, второе - из-за электрической. В отличие от интенсивности обертона его частота зависит, конечно, только от механической ангармоничности.

Разложения по нормальной координате, в точности аналогичные проделанным для дипольного момента, можно провести и для тензора поляризуемости

$$\alpha_{ik}(R) = \alpha_{ik}(0) + \sum_{n=0}^{3N-6}\left(\frac{\partial\alpha_{ik}}{\partial Q_n}\right)_0 Q_n + \frac{1}{2}\sum_{nm}\left(\frac{\partial^2\alpha_{ik}}{\partial Q_n\,\partial Q_m}\right)_0 Q_n Q_m + \ldots$$

Для основного тона в гармоническом приближении аналогично получаем

$$[\alpha_{ik}]_{\upsilon_n}^{\upsilon_n+1} = \left(\frac{\partial\alpha_{ik}}{\partial Q_n}\right)_0 [Q_n]_{\upsilon_n}^{\upsilon_n+1} = [\alpha_{ik}]_{01}\sqrt{\upsilon_n+1} . \qquad (2.14)$$

Поскольку интенсивность спонтанного КР, согласно (2.6), пропорциональна $(\vec{\mathcal{M}}^{инд})^2 \sim (\alpha_{ik})^2$, то это означает, что она пропорциональна квадрату производной поляризуемости по нормальной координате. Таким образом, комбинационное рассеяние возникает в результате модуляции индуцированного дипольного момента молекулярными колебаниями. Это легко установить и на языке классической электродинамики:

$$\vec{\mathcal{M}}_{инд} = \alpha(Q)\mathcal{E} = \mathcal{E}_0\cos\omega_0 t\,[\alpha_0 + \sum_i\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_i}\right)_0 Q_{i0}\cos\omega_i t + \ldots] =$$

$$= \alpha_0\mathcal{E}_0\cos\omega_0 t + \frac{1}{2}\mathcal{E}_0\sum_i\left(\frac{\partial\alpha}{\partial Q_i}\right)_0 Q_{i0}\,[\cos(\omega_0+\omega_i)t + \cos(\omega_0-\omega_i)t] .$$

В индуцированном дипольном моменте имеется член, изменяющийся с частотой возбуждающего излучения ω_0 ; он ответствен за релеевское рассеяние. Кроме него, имеются члены, изменяющиеся с частотами $\omega_0 \mp \omega_i$. Это стоксовская и антистоксовская компоненты комбинационного рассеяния. Их относительные интенсивности, пропорциональные квадратам амплитуд, в классическом расчете получаются, конечно, неправильными.

§ 2.3. Интенсивность поглощения и излучения одного гармонического осциллятора

Теперь мы можем рассчитать интенсивность поглощения ИК-излучения частоты ω , совпадающей с собственной частотой, системой уровней гармонического осциллятора. Внешнее излучение индуцирует как переходы с нижнего уровня на верхний, так и обратные переходы. Поэтому мощность поглощения является разностью этих двух процессов

$$I_{погл} = \sum_{\upsilon=0}^{\infty}\hbar\omega(n_\upsilon\,dW_{\upsilon,\upsilon+1} - n_{\upsilon+1}\,dW_{\upsilon+1,\upsilon}) , \qquad (2.15)$$

где n_υ - вероятность заселенности υ -ого уровня $(\sum_{\upsilon=0}^{\infty} n_\upsilon = 1)$. Нелишне отметить, что в большинстве монографий по колебательной спектроскопии при расчете ИК-поглощения учитывается только индуцированное поглощение и пренебрегается индуцированным испусканием, хотя для этого нет никаких оснований. Правильный расчет был выполнен Степановым только в 1958 году! (см. книгу Степанова и Грибковского, стр.331).

Учитывая формулы (2.1), (2.4) и (2.13) для вероятности перехода, получим из (2.15):

$$I_{погл}=\frac{4\pi^2\omega}{\hbar}\left(\frac{\partial\vec{M}}{\partial Q}\right)_0^2 \sin^2\vartheta\,\rho(\omega,\Omega)d\Omega\sum_{v=0}^{\infty}[n_v(Q_{v,v+1})^2-n_{v+1}(Q_{v+1,v})^2]=$$

$$=K\sum_{v=0}^{\infty}[n_v(Q_{v,v+1})^2-n_{v+1}(Q_{v+1,v})^2].$$

Во втором слагаемом полезно изменить индекс суммирования, перейдя от $v+1$ к v. Полагая $(Q_{v,-1})^2\equiv 0$, переписываем это в виде

$$I_{погл}=K\sum_{v=0}^{\infty}n_v[(Q_{v,v+1})^2-(Q_{v,v-1})^2].$$

Учтем теперь, что, согласно (2.12),

$$(Q_{v,v+1})^2=\frac{\hbar}{2\omega}(v+1), \quad \text{и значит} \quad (Q_{v,v-1})^2=\frac{\hbar}{2\omega}v.$$

Поэтому

$$I_{погл}=K\frac{\hbar}{2\omega}\sum_{v=0}^{\infty}n_v=K\frac{\hbar}{2\omega}= \tag{2.16}$$

$$=2\pi^2\left(\frac{\partial\vec{M}}{\partial Q}\right)_0^2\sin^2\vartheta\,\rho(\omega,\Omega)d\Omega.$$

Таким образом, интенсивность ИК-поглощения одной молекулой не зависит от температуры.[ж)] Этот нетривиальный результат является следствием того, что в окончательном выражении (2.16) отсутствуют населенности разных уровней. По этой же причине полученная формула справедлива не только для равновесного распределения населенностей. Она верна также и для нестационарной ситуации, т.е. вообще для любых функций распределения $n_v(\rho, T, t)$.

Однако изложенным еще не исчерпываются процессы, происходящие при поглощении излучения атомной системой. В наших расчетах мы учли только индуцированное поглощение и индуцированное испускание. Теперь нужно рассмотреть, к чему приводит спонтанное испускание. Если осциллятор изолирован (не взаимодействует со средой), то в стационарных условиях вся поглощенная им энергия внешнего излучения должна высвечиваться, т.е. спонтанное излучение (ИК-люминесценция) должно в точности компенсировать индуцированное

ж) Во многих книгах утверждается, что интенсивность ИК-поглощения растет с температурой (см. например, книгу Сущинского, стр. 106). Этот неправильный вывод является следствием пренебрежения индуцированным испусканием.

светом поглощение. В противном случае стационарное состояние системы молекула + излучение было бы невозможно. Механизм такой компенсации можно представить следующим образом. Пусть до включения излучения населенности энергетических уровней осциллятора были равновесными (больцмановскими). В процессе поглощения света населенность верхних уровней, очевидно, будет увеличиваться, а основного уменьшаться. Это приведет к усилению интенсивности спонтанного излучения, которое будет продолжаться до тех пор, пока эта интенсивность не сравняется с интенсивностью поглощения. При этом на уровнях установятся стационарные населенности, отличные от больцмановских. Таким образом, компенсация спонтанным излучением индуцированного поглощения возникает в результате отклонения населенностей от их равновесных значений.[ж)]

Однако все эти рассуждения еще очень далеки от реальной ситуации. Дело в том, что нарисованная картина существенно изменится, если мы учтем взаимодействие осциллятора со средой. В этом единственно осуществимом в реальности случае, кроме эйнштейновских, излучательных переходов, которые мы до сих пор только и рассматривали, имеют место также и безызлучательные, так называемые релаксационные переходы. Эти переходы приводят к размену энергии колебательного возбуждения молекулы в тепловую энергию поступательных степеней свободы, который осуществляется в результате неупругих столкновений молекул. Именно релаксационные переходы обеспечивают установление в системе больцмановских равновесных населенностей колебательных уровней. Поэтому описанный размен колебательной энергии возбуждения в поступательную энергию называется колебательно-поступательной релаксацией.

Если мы внешним воздействием, например, излучением, создадим неравновесную населенность, то после выключения излучения система через некоторое время - время колебательной релаксации τ - возвратится к равновесию в результате взаимодействия с окружающими частицами. Разумно считать (и в простейших случаях взаимодействия это можно оправдать теоретически), что приход к равновесию происходит экспоненциально, т.е. описывается уравнениями

ж) Несмотря на компенсацию, в эксперименте можно было бы наблюдать некоторое эффективное поглощение, ибо поглощение обычно измеряют по ослаблению направленного пучка излучения, а спонтанное излучение распространяется по всем направлениям.

$$\frac{dn_v}{dt} = -\frac{n_v - n_v^e}{\tau_v},$$

$$n_v - n_v^e = (n_v^o - n_v^e)e^{-\frac{t}{\tau_v}},$$

где n_v^e – равновесная населенность v-ого уровня, а n_v^o – населенность в момент $t=0$. Релаксационные переходы, разумеется, происходят и в присутствии излучения. Поэтому баланс частиц, к примеру, на нижнем уровне осциллятора описывается уравнением

$$\frac{dn_o}{dt} = -\frac{n_o - n_o^e}{\tau_o} - n_o W_{01} + n_1 W_{10}.$$

В стационарной ситуации производную нужно положить равной нулю. Примем для простоты, что $n_1 \ll n_o$ (первый возбужденный уровень находится далеко от основного, $\hbar\omega \gg kT$). Тогда последним членом можно пренебречь, и для стационарной населенности получим

$$n_o = \frac{n_o^e}{1 + W_{01}\tau_o}. \qquad (2.17)$$

Таким образом, чем больше мощность излучения (т.е. W_{01}), тем меньше становится населенность основного уровня (явление насыщения). Отличием стационарной населенности от равновесной можно пренебречь, если только $W_{01}\tau_o \ll 1$. Смысл этого условия станет ясным, если его переписать в виде $W_{01} \ll \frac{1}{\tau_o}$, т.е. населенность остается практически равновесной, если скорость релаксационных процессов $\frac{1}{\tau_o}$, обеспечивающих приход к равновесию, значительно превышает скорость опустошения уровней под действием излучения W_{01}.

Условие $W_{01}\tau_o \ll 1$ хорошо выполняется для всех без исключения жидкостей и для доступных мощностей излучения. В соответствии с предыдущими рассуждениями это означает, что населенности колебательных уровней в жидкости всегда остаются равновесными, и значит спонтанное излучение не нужно учитывать при расчете поглощения.*) Вся энергия, поглощенная системой от внешнего источника излучения, не высвечивается, а уходит безызлучательно в тепло. Поэтому формула (2.16) правильно описывает поглощение света одним

*) Спонтанное излучение с равновесно заселенных уровней есть не что иное как равновесное черное планковское излучение, которым мы здесь специально не занимаемся.

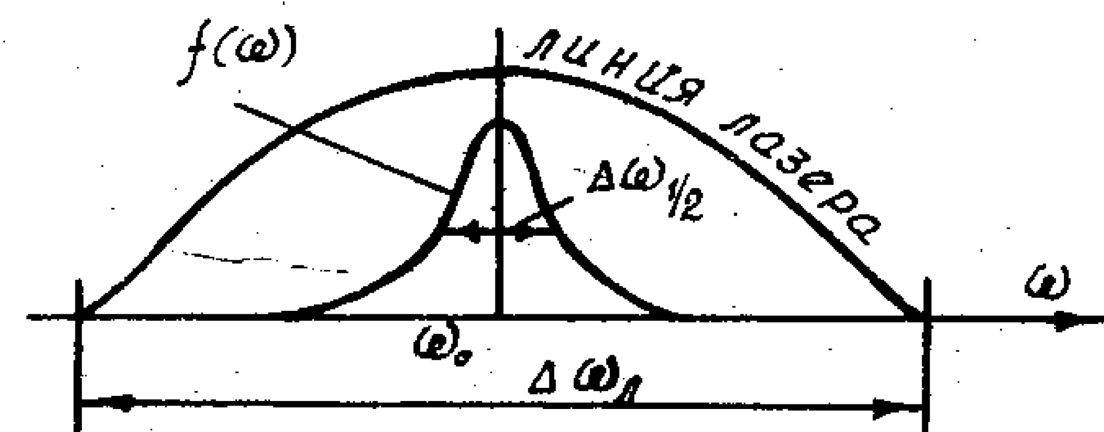
гармоническим осциллятором, находящимся в жидкой среде.

Сделаем оценки параметра насыщения $W\tau_o$. Эти оценки осложняются тем, что реальная линия поглощения имеет конечную ширину $\Delta\omega_{1/2}$. Поскольку наиболее мощные потоки излучения получаются сегодня от лазеров, примем, что источником излучения является лазер и что ширина его линии излучения есть $\Delta\omega_л$. Необходимо различать два случая: линия излучения лазера может быть шире или уже линии поглощения.

1) Пусть форма линии поглощения описывается нормированной функцией $f(\omega)$ такой, что $\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega)d\omega = 1$. Тогда можно записать

$$b(\omega) = B f(\omega),$$

где B – интегральный коэффициент Эйнштейна $(B = \int_{-\infty}^{\infty} b(\omega)d\omega)$, описывающий полное поглощение в данной линии. Рассмотрим сначала случай, когда ширина линии излучения лазера больше ширины линии поглощения: $\Delta\omega_л \gg \Delta\omega_{1/2}$.



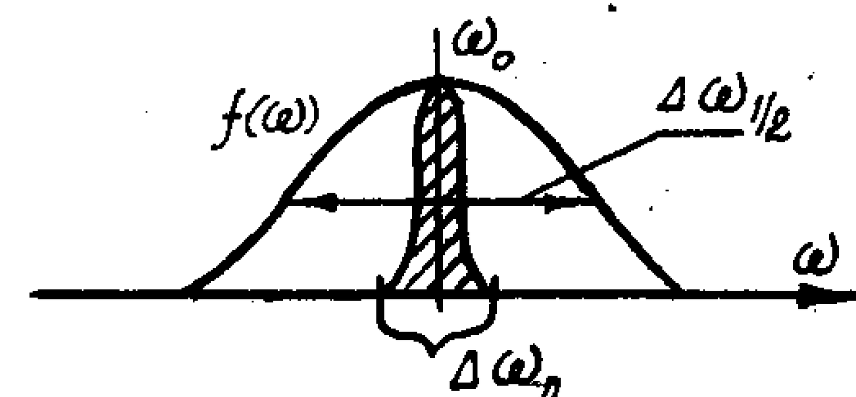
Случай $\Delta\omega_л \gg \Delta\omega_{1/2}$

В этом случае конечная ширина линии поглощения несущественна, и вероятность поглощения есть $W = B\rho(\omega_o)$. Чтобы наблюдалось насыщение, эта вероятность должна быть сравнима с $1/\tau_o$. Поэтому из условия $W = 1/\tau_o$ находим плотность энергии излучения лазера, необходимую для наблюдения насыщения: $\rho(\omega_o) = \frac{1}{B\tau_o}$. Отсюда для величины потока излучения лазера находим

$$\Phi_1 = c\rho(\omega_o)\Delta\omega_л = \frac{c\,\Delta\omega_л}{B\tau_o}. \qquad (2.18)$$

2) В случае, когда ширина линии излучения лазера, наоборот, меньше ширины линии поглощения $(\Delta\omega_л \ll \Delta\omega_{1/2})$, будем иметь

$$W = b(\omega_o)\rho(\omega_o)\Delta\omega_л = Bf(\omega_o)\rho(\omega_o)\Delta\omega_л.$$



Случай $\Delta\omega_л \ll \Delta\omega_{1/2}$

Поскольку $f(\omega_o) \sim \frac{1}{\Delta\omega_{1/2}}$, отсюда и из условия $W = 1/\tau_o$ получаем $\rho(\omega_o)\Delta\omega_л = \frac{\Delta\omega_{1/2}}{B\tau_o}$, и для потока излучения лазера

$$\Phi_2 = c\rho(\omega_0)\Delta\omega_\Lambda = \frac{c\Delta\omega_{1/2}}{B\tau_0}. \qquad (2.19)$$

Проделаем теперь численные оценки. Интегральный коэффициент поглощения Эйнштейна для полосы валентных колебаний жидкой воды – наиболее сильно поглощающего в ИК-диапазоне вещества, как следует из опыта [I], равен $B = 10^{17} \frac{см^3}{эрг \cdot сек^2}$. Время колебательно-поступательной релаксации τ_0 в жидкостях можно измерить экспериментально, изучая дисперсию поглощения ультразвука. Для всех неассоциированных жидкостей оно оказывается порядка 10^{-10} сек. Таким образом,

$$\frac{c}{B\tau_0} = 3 \cdot 10^3 \frac{эрг}{см^2}.$$

Ширина линий поглощения в жидкости всегда больше I $см^{-1}$ = $3 \cdot 10^{10}$ гц (см. § 9.4). Ширина линий излучения лазеров значительно меньше и может составлять всего 0,0I гц. Поэтому для оценки нужно использовать формулу (2.I9):

$$\Phi_2 = \frac{c}{B\tau_0}\Delta\omega_{1/2} = 3\cdot 10^3 \cdot 3\cdot 10^{10} \approx 10^{14} \frac{эрг}{см^2 сек} = 10^7 \frac{ватт}{см^2}.$$

Такая огромная мощность сегодня доступна только мощным импульсным лазерам. Значит, при использовании обычных маломощных источников излучения явление насыщения в колебательных спектрах жидкостей наблюдать нельзя.

Без особых трудностей насыщение можно наблюдать только в газе. Это становится возможным потому, что в газе значительно медленнее колебательная релаксация и значительно уже линии поглощения, чем в жидкости. Например, в газообразном метане при давлении 10^{-2} тор время свободного пробега $\tau_0 = 10^{-4}$ сек, а ширина линии поглощения $\Delta\omega_{1/2} = 5 \cdot 10^4$ гц. Линия поглощения метана 2947,888 $см^{-1}$ очень хорошо совпадает с линией 2947,903 $см^{-1}$ излучения гелий-неонового лазера и имеет на его частоте коэффициент Эйнштейна $B \approx 10^{14} \frac{см^3}{эрг \cdot сек^2}$ *).

Считая, что ширина линии лазера меньше ширины линии поглощения, находим мощность, необходимую для насыщения

*) Имеется в виду интегральный коэффициент Эйнштейна однородной компоненты допплеровского контура. Полуширина $\Delta\omega_{1/2}$ также относится к этой компоненте (так называемая "столкновительная" ширина). Более подробно см. в § 9.5.

$$\Phi_2 = \frac{c\Delta\omega_{1/2}}{B\tau_0} = \frac{3\cdot 10^{10}\cdot 5\cdot 10^4}{10^{14}\cdot 10^{-4}} = 1{,}5\cdot 10^{-2} \frac{ватт}{см^2}.$$

Эта мощность вполне доступна современным He-Ne лазерам. Насыщение рассмотренной линии метана действительно наблюдается в эксперименте. На самом деле наша оценка мощности завышена, ибо время колебательной релаксации в газах обычно на два-пять порядков больше, чем время свободного пробега.

Перейдем теперь к расчету интенсивности комбинационного рассеяния одним гармоническим осциллятором. Сначала преобразуем, согласно формуле (2.14), выражение для квадрата модуля индуцированного момента, входящее в вероятность КР (2.6). Для колебательного перехода $\upsilon \to \upsilon+1$ имеем

$$|\bar{M}^{инд}_{\upsilon,\upsilon+1}|^2 = \sum_i [M_i^{инд}]^2_{\upsilon,\upsilon+1} = \sum_i \sum_k [\alpha_{ik}]_{\upsilon,\upsilon+1} E_k \sum_l [\alpha_{il}]_{\upsilon,\upsilon+1} E_l =$$

$$= \sum_i (\upsilon+1) \sum_k [\alpha_{ik}]_{01} E_k \sum_l [\alpha_{il}]_{01} E_l =$$

$$= \sum_i (\upsilon+1) [M_i^{инд}]_{01} [M_i^{инд}]_{01} = (\upsilon+1)|\bar{M}^{инд}_{01}|^2.$$

Тогда в согласии с (2.6) интенсивность комбинационного рассеяния при переходе в молекуле одного осциллятора с уровня υ на уровень $\upsilon+1$ будет

$$I_{кр}(\upsilon\to\upsilon+1) = \hbar\omega \cdot n_\upsilon dW^{кр}_{\upsilon,\upsilon+1} = K\omega^4(\upsilon+1)n_\upsilon,$$

где

$$K = \frac{\sin^2\vartheta\, d\Omega'}{2\pi c^3}|\bar{M}^{инд}_{01}|^2.$$

Суммируя по всем уровням гармонического осциллятора, для стоксовской компоненты КР $(\omega = \omega_0 - \omega_{кол})$ получим

$$I_{ст} = K(\omega_0 - \omega_{кол})^4 \sum_{\upsilon=0}^{\infty} n_\upsilon(\upsilon+1). \qquad (2.20)$$

Эту сумму невозможно вычислить, не задав конкретный вид распределения населенностей n_υ. Согласно предыдущим рассуждениям, в жидкостях населенность колебательных уровней при малых мощностях света является равновесной. Поэтому

$$n_\upsilon = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}(\upsilon+1/2)}{kT}}}{\sum_{\upsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_k(\upsilon+1/2)}{kT}}} = e^{-\frac{\hbar\omega_k\upsilon}{kT}}\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_k}{kT}}\right).$$

Подставляя это в (2.20), находим

$$I_{ст} = K(\omega_0-\omega_{кол})^4\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}\right)\sum_{\upsilon=0}^{\infty}(\upsilon+1)e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}\upsilon}{kT}} =$$

$$= K\frac{(\omega_0-\omega_{кол})^4}{1-e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}}.$$

При этом сумма $\sum_{\upsilon=0}^{\infty}\upsilon e^{-x\upsilon}$ вычисляется дифференцированием по x тождества $\sum_{\upsilon=0}^{\infty} e^{-x\upsilon} = \frac{1}{1-e^{-x}}$. Аналогично, для антистоксовской компоненты КР получаем

$$I_{анст} = \hbar\omega\cdot\sum_{\upsilon=1}^{\infty} n_\upsilon dW^{kp}_{\upsilon,\upsilon-1} = K(\omega_0+\omega_{кол})^4\sum_{\upsilon=1}^{\infty} n_\upsilon \upsilon =$$

$$= K(\omega_0+\omega_{кол})^4\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}\right)\sum_{\upsilon=1}^{\infty}\upsilon e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}\upsilon}{kT}} =$$

$$= K\frac{(\omega_0+\omega_{кол})^4}{1-e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}}e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}.$$

Отсюда

$$\frac{I_{анст}}{I_{ст}} = \frac{(\omega_0+\omega_{кол})^4}{(\omega_0-\omega_{кол})^4}e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}, \qquad (2.21)$$

т.е. относительная интенсивность антистоксовской компоненты, как и говорилось в § 1.4, экспоненциально возрастает с ростом температуры.

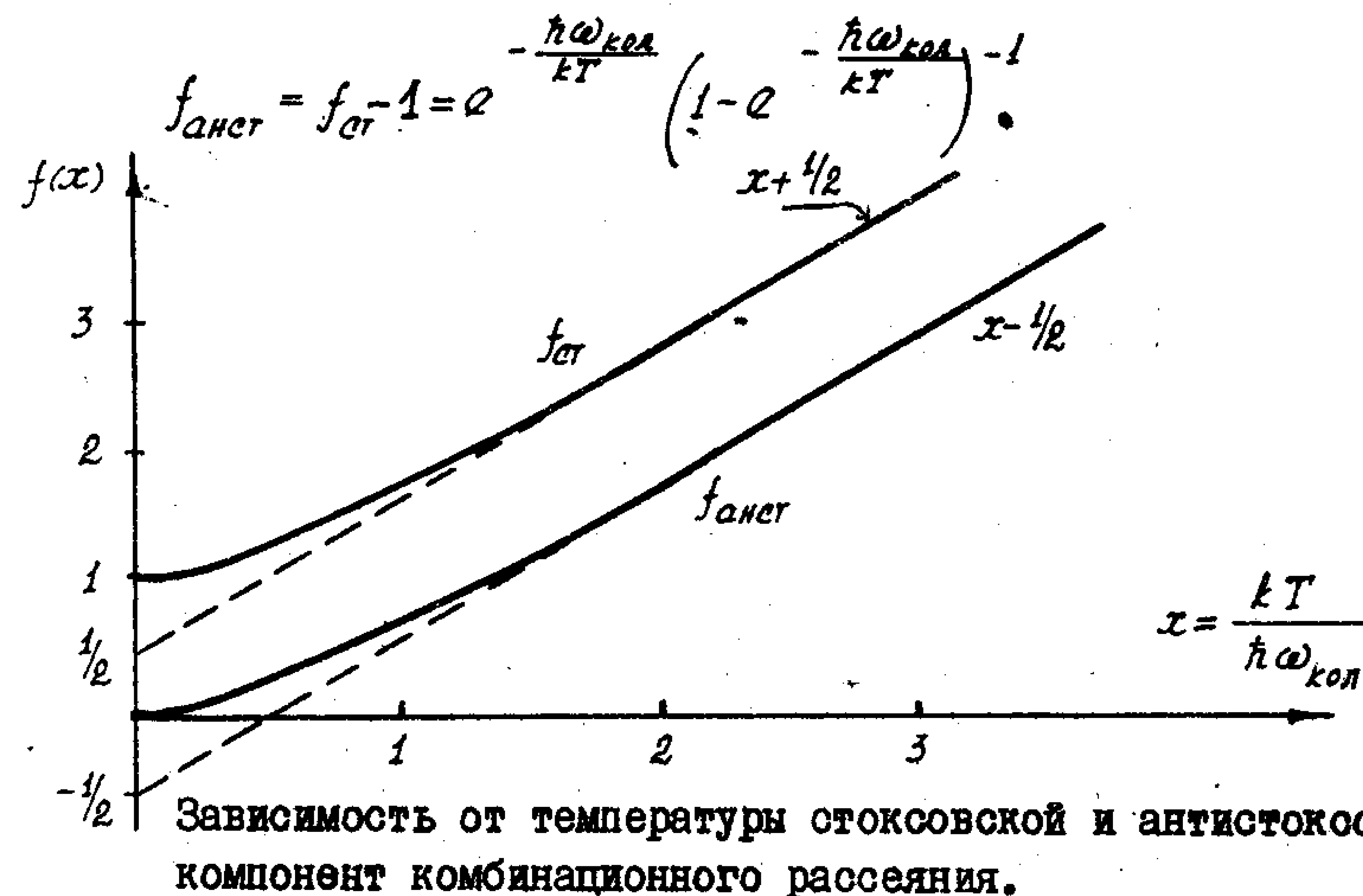
Резюмируя проделанные выкладки, интенсивность комбинационного рассеяния всеми уровнями гармонического осциллятора можно записать в виде

$$I_{кр} = \frac{\omega^4}{2\pi c^3}|\vec{M}^{инд}_{01}|^2 \sin^2\vartheta\, d\Omega' \cdot f(\omega_{кол}, T). \qquad (2.22)$$

Здесь ω означает частоту рассеянного света, а $f(\omega_{кол},T)$ – температурный фактор:

$$f_{ст} = \left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}\right)^{-1}$$

$$f_{анст} = f_{ст}-1 = e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}\left(1-e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}\right)^{-1}. \qquad (2.23)$$



Зависимость от температуры стоксовской и антистоксовской компонент комбинационного рассеяния.

Зависимость этих множителей от температуры показана на рисунке. Из него следует, что интенсивность как стоксовского, так и антистоксовского КР гармонического осциллятора увеличивается с ростом температуры. Любопытно отметить, что уже при $T > 2\frac{\hbar\omega_{кол}}{k}$ значения факторов f практически не отличаются от асимптотических $(T\to\infty)$:

$$f_{\substack{ст\\анст}}(T\to\infty) = \frac{kT}{\hbar\omega_{кол}} \pm 1/2 .$$

§ 2.4. Интенсивность поглощения и излучения совокупности осцилляторов

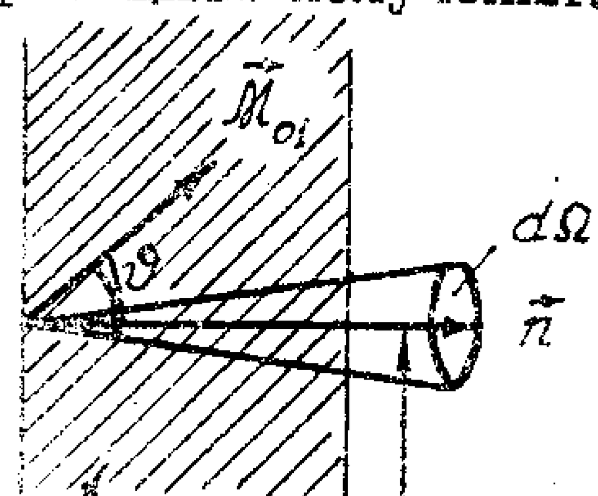
Следующим шагом в подсчете наблюдаемой в реальном эксперименте интенсивности поглощения и рассеяния является суммирование по осцилляторам, принадлежащим всем молекулам поглощающей или рассеивающей среды. Выполнить такое суммирование не представляет труда только для случая, когда среда является разреженным газом, молекулы которого можно считать невзаимодействующими друг с другом. В этом случае каждая молекула поглощает и излучает независимо от других, и задача сводится к суммированию поглощения или излучения отдельных осцилляторов. Элемент статистики остается при этом толь-

ко в учете разных ориентаций молекул, которые в разреженном газе нужно принять равновероятными.

Рассмотрим поглощение слоя такого разреженного газа, содержащего N молекул. При независимом поглощении молекул на основе формулы (2.16), описывающей поглощение одним осциллятором, будем иметь

$$I_{ик} = N \frac{4\pi^2\omega}{\hbar} |\vec{M}_{01}|^2 \overline{\sin^2\vartheta \cdot \rho(\omega,\Omega) d\Omega}.$$

Черта означает усреднение по всевозможным ориентациям молекул и поляризациям излучения. Для случайных ориентаций молекул



Слой вещества   Направление распространения света

$$\overline{\sin^2\vartheta} = \frac{\int_0^\pi \sin^3\vartheta\, d\vartheta}{\int_0^\pi \sin\vartheta\, d\vartheta} = 2/3.$$

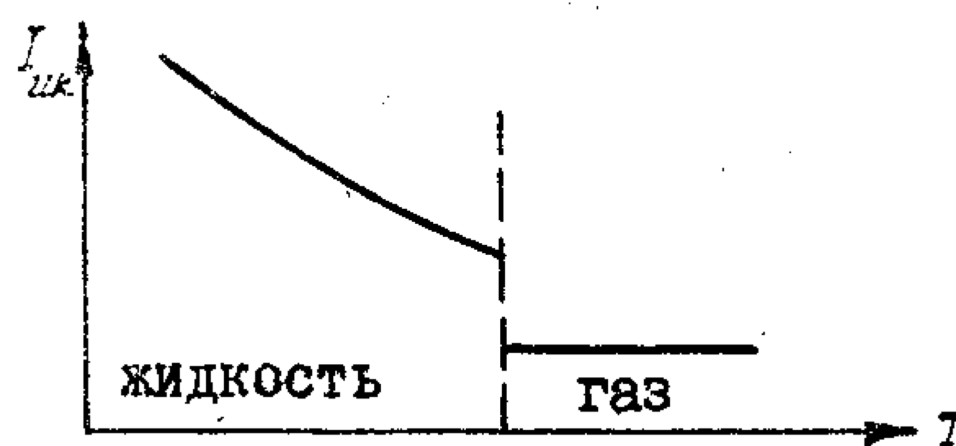
Если свет естественный, то диполь будет поглощать только одну его поляризацию, и значит, усреднение по поляризации даст множитель $1/2$.

Таким образом, интенсивность ИК-поглощения хаотически ориентированными молекулами газа будет определяться выражением

$$I_{ик} = N \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar} |\vec{M}_{01}|^2 \rho(\omega,\Omega) d\Omega \qquad (2.24)$$

Аналогичное усреднение по ориентациям невзаимодействующих молекул газа для комбинационного рассеяния будет проведено в следующей главе. Однако и сейчас ясно, что его результат будет отличаться от формулы для одного осциллятора (2.22) только численным множителем, не приводя к изменению температурного фактора. Значит, теория предсказывает, что в газе интенсивность ИК-поглощения не должна зависеть от температуры, а интенсивность стоксовских и антистоксовских компонент КР должна расти с ростом температуры. Эксперимент по колебательным спектрам газов вполне согласуется с этими предсказаниями теории.

Однако в жидкостях наблюдается совершенно другая картина. Интенсивность как ИК-поглощения, так и стоксовского комбинационного рассеяния уменьшается с ростом температуры. Эта закономерность универсальна и справедлива для всех без исключения жидкостей. Очевидно, что такое невыполнение теории, развитой для независимых



Характер изменения интенсивности ИК-поглощения при переходе из жидкости в газ

молекул, обязано сильным межмолекулярным взаимодействиям, существующим в жидкости. Ввиду универсальности отмеченной закономерности за нее должно быть ответственно какое-то проявление межмолекулярных взаимодействий, общее для всех жидкостей. До настоящего времени такая причина еще не найдена.

Попытаемся разъяснить трудности, возникающие в этой связи. Рассмотрим интенсивность ИК-поглощения совокупности N взаимодействующих молекул. Она пропорциональна квадрату матричного элемента суммарного дипольного момента всех N молекул, т.е.

$$I_{ик} \sim \langle [\int \hat{\psi}_0 (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \sum_{i=1}^{N} \vec{M}(\vec{r}_i) \psi_v (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N]^2 \rangle.$$

Здесь $\psi_v (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ означает колебательную волновую функцию всей системы, а угловые скобки $\langle\ \rangle$ – статистическое усреднение по всевозможному расположению частиц. Предположим, что колебательные движения разных молекул не взаимодействуют. Тогда

$$\psi_v (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)\dots\psi(\vec{r}_N),$$

и значит

$$I_{ик} = \langle [\sum_{i=1}^{N} \int \hat{\psi}_0(\vec{r}_i) \vec{M}(\vec{r}_i) \psi_v(\vec{r}_i) d\vec{r}_i]^2 \rangle =$$

$$= \langle [\sum_{i=1}^{N} \vec{M}_{0v}(\vec{r}_i)]^2 \rangle =$$

$$= \langle \sum_{i=1}^{N} [\vec{M}_{0v}(\vec{r}_i)]^2 \rangle + \langle \sum_{i,k\neq i} \vec{M}_{0v}(\vec{r}_i) \vec{M}_{0v}(\vec{r}_k) \rangle.$$

Поскольку в изотропной среде все молекулы равнозначны, индексы при $\vec{r}_i$ можно опустить. В результате приходим к выражению

$$I_{ик} = N \langle [\vec{M}_{0v}(0)]^2 \rangle + 2N \langle \sum_{\vec{r}\neq 0} \vec{M}_{0v}(0) \vec{M}_{0v}(\vec{r}) \rangle.$$

Очевидно, что первое слагаемое представляет собой не что иное, как интенсивность ИК-поглощения в газе. Значит, специфика жидкости заключена во втором слагаемом, куда входит среднее по бинарному произведению дипольных моментов разных молекул. Однако такое

среднее должно равняться нулю. Дело в том, что в квантовой механике волновая функция ψ_n определена с точностью до фазы $e^{i\varphi_n}$ и поэтому матричный элемент $\vec{M}_{mn}$ содержит неопределенную фазу $e^{i(\varphi_n-\varphi_m)}$. Этот фазовый множитель эквивалентен в классической картине начальной фазе φ_0 в колебании осциллятора $\cos(\omega t+\varphi_0)$. Фазы у разных молекул совершенно случайны, и поэтому усреднение по паре молекул даст нуль.

Такой результат означает, что мы допустили где-то ошибку в рассуждениях. По-видимому, она содержится в предположениях о независимости колебаний молекул. Если общую волновую функцию нельзя представить как произведение волновых функций отдельных молекул, то проблема фаз не возникает (неопределенная фаза будет только у общей функции), и второе слагаемое в нуль не обратится. Казалось бы, проблема решена. Если среднее $\langle \sum_{\tilde{\tau}\neq 0} \vec{M}_{0v}(0)\vec{M}_{0v}(\tilde{\tau})\rangle$ уменьшается с ростом температуры (что очень естественно), то, по крайней мере формально, универсальная температурная зависимость интенсивности в жидкостях будет объяснена. Однако всё не так просто. Мы показали, что бинарное среднее будет отлично от нуля только тогда, когда осцилляторы разных молекул связаны. Но эта связь, естественно, должна ослабевать, если мы будем удалять осцилляторы друг от друга, разбавляя исследуемые молекулы каким-либо инертным растворителем, не поглощающим в данной области. При этом отклонения от газовой теории должны были бы уменьшаться. Опыт же показывает, что это не имеет места: аномальная температурная зависимость интенсивности в растворах сохраняется, а в ряде случаев даже усиливается по сравнению с чистыми жидкостями. Таким образом, мы приходим к выводу, что требуемая связь осцилляторов не может быть обеспечена межмолекулярными (ван-дер-ваальсовскими) взаимодействиями, быстро убывающими с расстоянием. Какие же другие причины могут обеспечить связь колебаний? Этот вопрос остается пока без ответа.

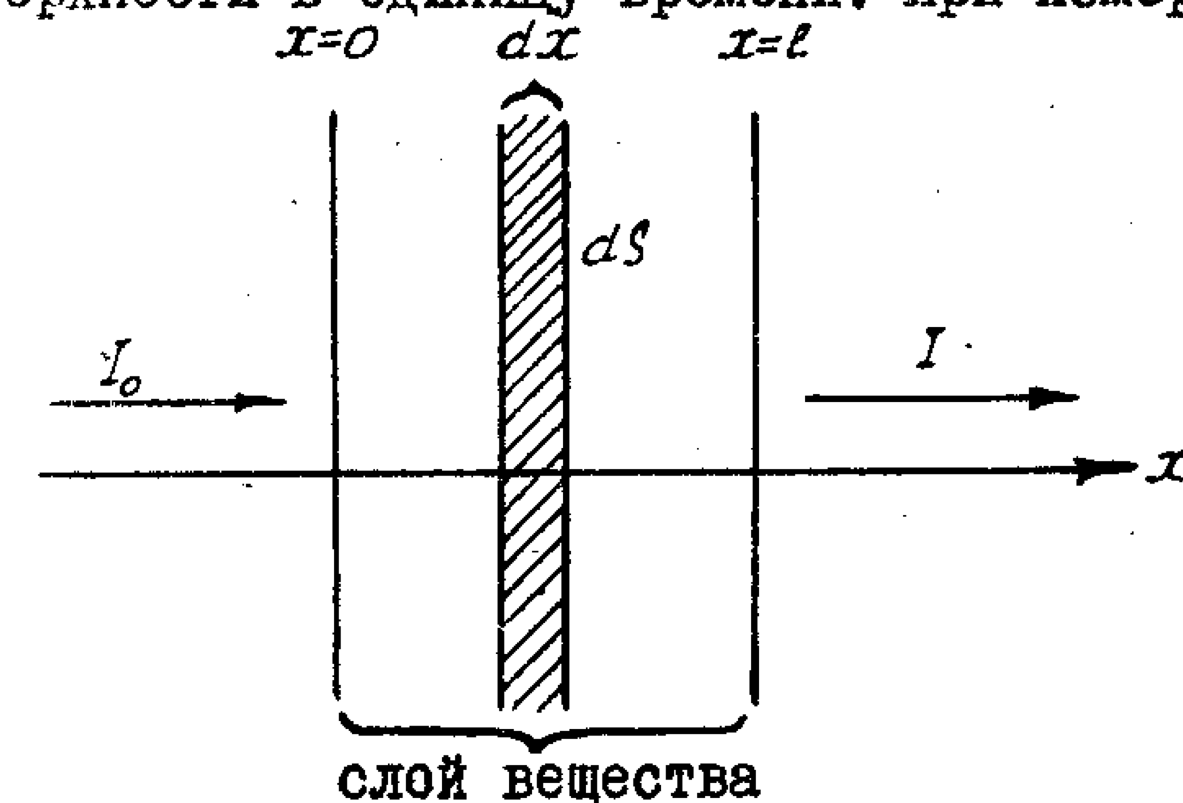
Описанные трудности в полной мере сохраняются и в комбинационном рассеянии. Матричные элементы, описывающие интенсивность КР, тоже содержат неопределенный фазовый множитель (см. формулу Гейзенберга-Крамерса), в результате чего молекулы даже в жидкости должны рассеивать свет независимо. Поэтому говорят, что КР является некогерентным процессом. В отличие от него релеевское рассеяние является когерентным. Оно определяется диагональными матричными элементами $\vec{M}_{mm}$, не содержащими фазовых множителей.

Поэтому между рассеянными волнами от разных молекул возможна интерференция. Оказывается, что в однородной среде все волны гасят друг друга, и релеевское рассеяние наблюдается только благодаря флуктуациям плотности и ориентации частиц.

Несмотря на то, что ни стоксовская, ни антистоксовская компоненты КР в жидкости не описываются простой теорией, отношение их интенсивностей следует формуле (2.21), т.е. $I_{аст}/I_{ст} \approx e^{-\frac{\hbar\omega_{кол}}{kT}}$. Это свидетельствует о том, что в жидкостях выполняется больцмановское распределение населенностей колебательных уровней.

§ 2.5. Зависимость наблюдаемых интенсивностей от показателя преломления среды

В предыдущем параграфе мы вычислили интенсивность поглощения ИК-излучения при заданной энергии внешнего поля в единице объема $\rho(\omega,\Omega)$. Однако в эксперименте измеряется не плотность энергии $\rho(\omega)$, а ее поток I, т.е. энергия, проходящая через единицу поверхности в единицу времени. При измерении поглощения регистрируется ослабление направленного потока излучения при прохождении его через слой вещества (так называемая прозрачность $T=\frac{I}{I_0}$). Если слой вещества очень тонок (имеет толщину dx), то это ослабление dI можно записать в виде



К выводу закона поглощения

$$dI_\omega = -k_\omega\, I_\omega(x)\,dx. \tag{2.25}$$

Индекс ω означает, что все величины относятся к единичному интервалу частоты в окрестности частоты излучения ω. Величина k_ω называется коэффициентом поглощения вещества. Она зависит от частоты излучения, но при не очень сильных потоках (когда отсутствует насыщение – случай линейной оптики) не зависит от интенсивности I_ω. Интегрируя (2.25) по координате x, получаем основной закон поглощения – закон Ламберта-Бера:

$$I = I_0 e^{-k_\omega \ell}, \tag{2.26}$$

где ℓ – толщина слоя вещества, I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего излучения (на данной частоте). Величина $\mathcal{D}=k_\omega \ell$ называется оптической плотностью. Если поглощающее вещество разведено в каком-либо непоглощающем растворителе, то закон Ламберта-Бера можно переписать в виде

$$I = I_0 e^{-\varepsilon_\omega N\ell},$$

где N – концентрация поглощающего вещества (число частиц в единице объема). Величину ε_ω (коэффициент поглощения на единицу концентрации) называют, обычно, коэффициентом экстинкции.

Таким образом, экспериментально наблюдается коэффициент поглощения k_ω. Выясним, как он связан с вычисленной ранее интенсивностью поглощения (2.24). По определению (2.25)

$$k_\omega = -\frac{dI_\omega}{I_\omega dx}. \tag{2.27}$$

Согласно (2.24), в единице объема за I сек поглощается энергия

$$I_{uk} = \frac{4\pi^2\omega}{3\hbar}|\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2_\omega \rho(\omega,\Omega)d\Omega\cdot N.$$

Поэтому в слое толщиной dx и сечением dS поглотится

$$dI_\omega = -\frac{4\pi^2\omega}{3\hbar}|\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2_\omega \rho(\omega,\Omega)d\Omega\cdot N dS\, dx. \tag{2.28}$$

С другой стороны, за одну секунду через поверхность dS протекает энергия $\rho\cdot dS\cdot\frac{c}{n}$ т.е.

$$I_\omega = \frac{c}{n}\rho(\omega,\Omega)d\Omega\, dS, \tag{2.29}$$

где n – показатель преломления среды. Подставляя (2.28) и (2.29) в (2.27), получаем

$$k_\omega = \frac{n}{c}N\frac{4\pi^2\omega}{3\hbar}|\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2_\omega \tag{2.30}$$

или

$$\varepsilon_\omega = \frac{n}{c}\cdot\frac{4\pi^2\omega}{3\hbar}|\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2_\omega. \tag{2.31}$$

Эти формулы связывают коэффициент поглощения с матричным элементом перехода, рассчитанным на единичный интервал частоты в окрестности некоторой частоты ω. Наряду с этим можно вычислить полное поглощение, обязанное данному переходу. Оно характеризуется интегральным коэффициентом поглощения

$$k = \int k_\omega d\omega$$

и полным матричным элементом перехода

$$|\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2 = \int |\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2_\omega d\omega$$

(интегрирование ведется по данной линии поглощения). Согласно (2.30), имеем

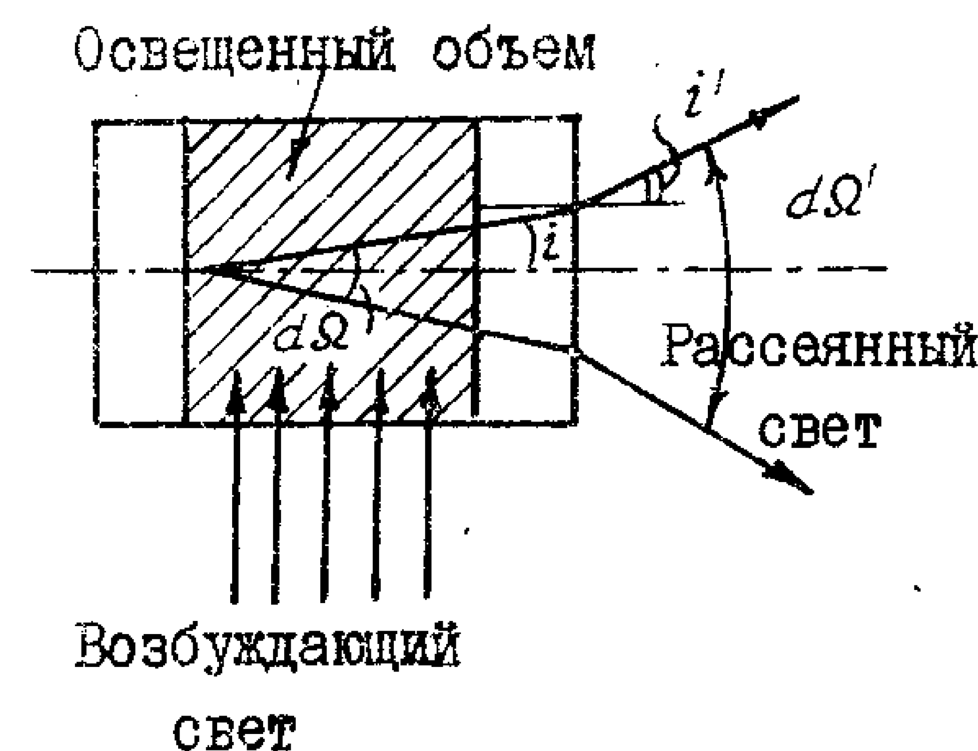
$$k = \frac{n}{c}N\frac{4\pi^2\omega}{3\hbar}|\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2. \tag{2.32}$$

Выносся частоту за знак интеграла, мы подразумеваем, что ширина линии поглощения много меньше ее средней частоты.

Из полученных формул (2.30) и (2.32) следует, что если мы хотим получить из эксперимента по ИК-поглощению информацию о матричном элементе перехода (т.е. о величине, характеризующей саму молекулу), то нужно учитывать показатель преломления среды:

$$|\vec{\mathcal{M}}_{01}|^2 \sim \frac{k}{n}.$$

Наблюдаемая интенсивность комбинационного рассеяния также зависит от показателя преломления, но совсем по другой причине. Рассеянный свет наблюдается всегда в конечном телесном угле. Поэтому



наблюдаемая интенсивность рассеяния от объема V, содержащего N рассеивающих молекул, будет

$$I^{набл}_{kp} = NI_0 d\Omega = \frac{dV}{M}I_0 d\Omega.$$

Здесь I_0 – интенсивность рассеяния одной молекулой в единицу телесного угла, d – плотность вещества, M – его молекулярный вес. При выходе света из рассеивающего вещества в воздух телесный угол, в котором он распространяется, изменится вследствие преломления. Поскольку прибором фиксируется телесный угол в воздухе $d\Omega'$, то каждому веществу в соответствии с его показателем преломления будет соответствовать свой телесный угол в среде $d\Omega$. Соотношение между этими телесными углами дается формулой $d\Omega' = n^2 d\Omega$ *). Для малых углов она легко получается из

---

*) Ее вывод см. в книге Г.Г.Слюсарева "Геометрическая оптика", 1946, стр.136.

закона преломления $n \sin i = \sin i'$ или приближенно $ni = i'$. Отсюда $\frac{d\Omega'}{d\Omega} = \left(\frac{i'}{i}\right)^2 = n^2$. Поэтому

$$I_{кр}^{набл} = V I_0 \frac{d}{Mn^2} d\Omega'.$$

Для данного прибора V и $d\Omega'$ остаются постоянными. Значит, при сравнении интенсивностей рассеяния одной молекулой нужно делать поправки на плотность вещества, его показатель преломления и молекулярный вес:

$$I_0 \sim I_{кр}^{набл} \frac{M}{d} n^2.$$

Глава 3

СТЕПЕНЬ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Благодаря специфике эксперимента по наблюдению комбинационного рассеяния, оно оказывается всегда поляризованным, даже если возбуждение проводится естественным светом. Классическая схема наблюдения рассеяния заключается в том, что возбуждение проводится узким пучком света (скажем, вдоль оси x), а рассеяние измеряется в перпендикулярном направлении (по оси y). При таких условиях удается наиболее легко избавиться от паразитного рассеяния света на окошках кюветы, которое, если не принять мер, может полностью забить очень слабое комбинационное рассеяние. До последнего времени такая схема почти не применялась в реальном эксперименте из-за своей малой светосильности. Но при применении в качестве источника возбуждения лазера, она снова становится наиболее удобной. В этом параграфе мы примем классическую схему наблюдения.



Схема наблюдения комбинационного рассеяния

В силу поперечности световых колебаний возбуждающее излучение может иметь только компоненты электрического поля E_z и E_y, а рассеянное – только E'_x и E'_z. Поэтому для изотропных молекул, направление индуцированного момента которых совпадает с направлением приложенного поля, индуцированный момент не может содержать компоненту $\mathcal{M}_x$. Следовательно, рассеянный свет будет в этом случае полностью поляризованным вдоль оси z (направление поляризации излучения, согласно § 2.I, лежит в плоскости, содержащей $\tilde{\mathcal{M}}$

и вектор направления излучения). Только для анизотропных молекул может появляться в меру их анизотропии компонента E_x' или, как говорят, рассеянный свет становится деполяризованным. Мерой этой деполяризации естественно считать величину

$$\rho = \frac{I_x}{I_z} = \frac{E_x'^2}{E_z'^2}, \qquad (3.1)$$

которая называется степенью деполяризации рассеяния. Для изотропных молекул, следовательно, $\rho = 0$.

Анизотропия электронной оболочки молекулы приводит к тому, что поляризуемость имеет тензорный характер, т.е. связь индуцированного дипольного момента с внешним полем задается формой

$$\mathcal{M}_i^{инд} = \sum_k \alpha_{ik} E_k \qquad (i,k = x,y,z). \qquad (3.2)$$

Компоненты тензора поляризуемости α_{ik} образуют матрицу

$$\alpha_{ik} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ & & \alpha_{zz} \end{pmatrix},$$

в которой вследствие симметричности тензора $(\alpha_{ik} = \alpha_{ki})$ независимыми являются 6 компонент. Однако не любая симметричная матрица образует тензор, а только такая, компоненты которой определенным образом преобразуются при изменении системы координат (аналогичное можно сказать и про три компоненты вектора). В общей теории геометрических объектов тензор определяется как объект, компонента α_{ik} которого преобразуется как произведение двух векторов $P_i P_k$. Поскольку закон преобразования вектора известен:

$$P_x = P_\xi \cos(\xi,x) + P_\eta \cos(\eta,x) + P_\zeta \cos(\zeta,x) = \sum_{\nu=\xi,\eta,\zeta} P_\nu (\nu,x)$$

[направляющие косинусы между старыми и новыми осями мы для краткости обозначаем скобками: $\cos(\xi,x) \equiv (\xi,x)$], легко получить закон преобразования тензора.

$$\alpha_{xy} \sim P_x P_y \sim \sum_{\nu,\eta} P_\nu P_\eta (\nu,x)(\eta,y) = \sum_{\nu,\eta} \alpha_{\nu\eta} (\nu,x)(\eta,y). \qquad (3.3)$$

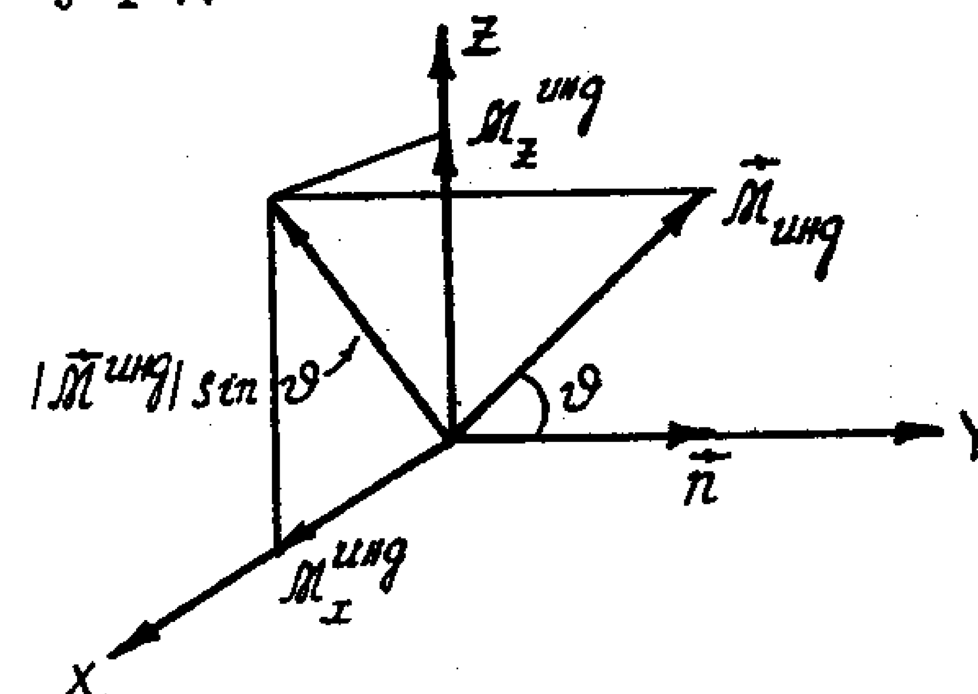
Всегда существует такая система координат, в которой матрица компонент тензора приобретает диагональный вид

$$\alpha_{ik} = \begin{pmatrix} \alpha_\xi & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_\eta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_\zeta \end{pmatrix}.$$

Компоненты $\alpha_\xi, \alpha_\eta, \alpha_\zeta$ называются главными значениями тензора, а декартовы оси, в которых он диагонализуется, – главными осями. Геометрическим образом тензора является эллипсоид, натянутый на главные значения тензора. Естественно, что этот эллипсоид однозначно закреплен относительно молекулы и будет менять ориентацию при ее повороте. Согласно общему преобразованию (3.3), связь компонент тензора в произвольной (лабораторной) системе координат $i,k = x,y,z$ с его главными значениями, заданными в молекулярной системе координат ξ,η,ζ, определяется выражением

$$\alpha_{ik} = \sum_{\nu=\xi,\eta,\zeta} \alpha_\nu (\nu,i)(\nu,k). \qquad (3.4)$$

Для вычисления степени деполяризации комбинационного рассеяния необходимо выразить интенсивность через компоненты тензора поляризуемости, выбранного в системе главных осей, и произвести усреднение по всевозможным ориентациям молекул.



Согласно (2.22), для интенсивности КР справедливо

$$I_{kp} \sim |\tilde{\mathcal{M}}_{01}^{инд}|^2 \sin^2\vartheta,$$

что можно переписать в виде

$$I_{kp} \sim [(\mathcal{M}_x^{инд})^2 + (\mathcal{M}_z^{инд})^2] \equiv I_x + I_z,$$

то есть интенсивность складывается из двух составляющих, поляризованных по осям x и z. Степень деполяризации по определению есть

$$\rho = \frac{I_x}{I_z} = \frac{(\mathcal{M}_x^{инд})^2}{(\mathcal{M}_z^{инд})^2}.$$

Поскольку в возбуждающем свете $E_x = 0$, согласно (3.2), будем иметь

$$\mathcal{M}_x^{инд} = \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z,$$
$$\mathcal{M}_z^{инд} = \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z.$$

Отсюда

$$I_x = (\mathcal{M}_x^{инд})^2 = \alpha_{xy}^2 \overline{E_y^2} + \alpha_{xz}^2 \overline{E_z^2} + 2\alpha_{xy}\alpha_{xz} \overline{E_y E_z}.$$

Черта означает усреднение по времени. Для естественного некогерентного света $\overline{E_y E_z} = 0$. Если свет когерентен (излучение лазера), то одну из поляризаций E_y или E_z можно считать равной нулю, поэтому и здесь также $\overline{E_y E_z} = 0$. Выражаем компоненты тензора через

главные значения по формуле (3.4):

$$I_x=\overline{E_y^2}\Big\{\sum_\nu \alpha_\nu^2 \overline{(\nu,x)^2(\nu,y)^2}+\sum_{\nu,\eta\neq\nu}\alpha_\eta\alpha_\nu \overline{(\nu,x)(\nu,y)(\eta,x)(\eta,y)}\Big\}+$$
$$+\overline{E_z^2}\Big\{\sum_\nu \alpha_\nu^2 \overline{(\nu,x)^2(\nu,z)^2}\sum_{\nu,\eta\neq\nu}\alpha_\nu\alpha_\eta \overline{(\nu,x)(\nu,z)(\eta,x)(\eta,z)}\Big\}.$$

Теперь нужно провести усреднение по всевозможным ориентациям молекулярных (главных) систем координат. Естественно, это усреднение можно выполнить в конкретном виде, если предположить, что все ориентации молекул равновероятны. Поэтому наш расчет будет, строго говоря, относиться только к разреженным газам.

Четвертую степень направляющего косинуса легко усреднить непосредственно

$$\overline{(\nu,z)^4}=\frac{\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\pi}\sin\vartheta\, d\vartheta\cos^4\vartheta}{\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\int\limits_0^{\pi}\sin\vartheta\, d\vartheta}=\frac{2\pi\cdot\frac{2}{5}}{4\pi}=\frac{1}{5}.$$

Остальные комбинации можно вычислить, используя условие ортонормируемости направляющих косинусов

$$(\nu,x)^2+(\nu,y)^2+(\nu,z)^2=1, \qquad (3.5)$$

$$(\nu,x)(\eta,x)+(\nu,y)(\eta,y)+(\nu,z)(\eta,z)=0. \qquad (3.5а)$$

Возводим (3.5) в квадрат и учитываем эквивалентность однотипных средних

$$3\,\overline{(\nu,i)^4}+6\,\overline{(\nu,i)^2(\nu,j)^2}=1.$$

Отсюда

$$\overline{(\nu,i)^2(\nu,j)^2}=\frac{1}{15}.$$

Аналогичным образом получим, что

$$\overline{(\nu,i)^2(\eta,i)^2}=\frac{1}{15}.$$

Возводя (3.5а) в квадрат, найдем

$$3\,\overline{(\nu,i)^2(\eta,i)^2}+6\,\overline{(\nu,i)(\eta,i)(\nu,j)(\eta,j)}=0,$$

т.е.

$$\overline{(\nu,i)(\eta,i)(\nu,j)(\eta,j)}=-\frac{1}{30}$$

Используя эти выражения, получим

$$I_x=\Big\{\frac{1}{15}\sum_\nu\alpha_\nu^2-\frac{1}{30}\sum_{\nu,\eta\neq\nu}\alpha_\nu\alpha_\eta\Big\}(\overline{E_y^2}+\overline{E_z^2})=$$
$$=\frac{1}{15}(A-B)(\overline{E_y^2}+\overline{E_z^2}),$$

где

$$A=\sum_\nu\alpha_\nu^2=\alpha_\xi^2+\alpha_\eta^2+\alpha_\zeta^2$$

$$B=\frac{1}{2}\sum_{\nu,\eta\neq\nu}\alpha_\nu\alpha_\eta=\alpha_\xi\alpha_\eta+\alpha_\xi\alpha_\zeta+\alpha_\eta\alpha_\zeta.$$

Аналогичным образом находим

$$I_z=(\mathcal{M}_z^{инд})^2=\alpha_{zy}^2\overline{E_y^2}+\alpha_{zz}^2\overline{E_z^2}=$$
$$=\overline{E_y^2}\Big\{\sum_\nu\alpha_\nu^2\overline{(\nu,z)^2(\nu,y)^2}+\sum_{\nu,\eta\neq\nu}\alpha_\nu\alpha_\eta\overline{(\nu,z)(\nu,y)(\eta,z)(\eta,y)}\Big\}+$$
$$+\overline{E_z^2}\Big\{\sum_\nu\alpha_\nu^2\overline{(\nu,z)^4}+\sum_{\nu,\eta\neq\nu}\alpha_\nu\alpha_\eta\overline{(\nu,z)^2(\eta,z)^2}\Big\}=$$
$$=\overline{E_y^2}\Big(\frac{1}{15}A-\frac{2}{30}B\Big)+\overline{E_z^2}\Big(\frac{1}{5}A+\frac{2}{15}B\Big)=$$
$$=\frac{1}{15}(A-B)\overline{E_y^2}+\frac{1}{15}(3A+2B)\overline{E_z^2}.$$

Мы видим, что интенсивности зависят не от всех компонент тензора, а только от двух их определенных комбинаций – инвариантов A и B. Удобней выбрать другие инварианты, имеющие более прозрачный смысл след b и анизотропию g:

$$\left.\begin{aligned} b&=\alpha_\xi+\alpha_\eta+\alpha_\zeta,\\ g^2&=\frac{1}{2}[(\alpha_\xi-\alpha_\eta)^2+(\alpha_\xi-\alpha_\zeta)^2+(\alpha_\eta-\alpha_\zeta)^2]\end{aligned}\right\} \qquad (3.6)$$

След пропорционален средней поляризуемости $\bar\alpha=\frac{1}{3}(\alpha_\xi+\alpha_\eta+\alpha_\zeta)$, а анизотропия выражает степень отклонения эллипсоида поляризуемости от сферы. Математическая значимость инвариантов b и g определяется тем, что любой (симметричный) тензор можно представить как скаляр плюс симметричный тензор с нулевым следом:

$$\begin{pmatrix}\alpha_\xi & & \\ & \alpha_\eta & \\ & & \alpha_\zeta\end{pmatrix}=\frac{b}{3}\delta_{ik}+\frac{1}{3}\begin{pmatrix}2\alpha_\xi-\alpha_\eta-\alpha_\zeta & & \\ & -\alpha_\xi+2\alpha_\eta-\alpha_\zeta & \\ & & -\alpha_\xi-\alpha_\eta+2\alpha_\zeta\end{pmatrix}.$$

Скалярная часть соответствует изотропной молекуле со средней поляризуемостью, а вся анизотропия описывается вторым тензором. Эти

новые инварианты связаны со старыми A и B соотношениями

$$A=\frac{1}{3}(b^2+2q^2)\;;\quad B=\frac{1}{3}(b^2-q^2).$$

Тогда

$$A-B=q^2,$$
$$3A+2B=\frac{1}{3}(5b^2+4q^2).$$

Подставляя это в выражения для интенсивностей, получим окончательно

$$I_x=3q^2(\overline{E_y^2}+\overline{E_z^2})$$
$$I_z=3q^2\overline{E_y^2}+(5b^2+4q^2)\overline{E_z^2}. \qquad (3.7)$$

Здесь опущен общий множитель $\frac{\omega^4}{90\pi c^3}d\Omega' f(\omega_{кол},T)$ и подразумевается, что b и q составлены из матричных элементов тензора поляризуемости по колебательным функциям u_0 и u_1. Поскольку волновые функции разных собственных колебаний различаются, каждая линия комбинационного рассеяния имеет свои b и q и значит свою интенсивность и степень деполяризации. При разложении по нормальным координатам матричные элементы поляризуемости, как мы знаем (§ 2.2), оказываются пропорциональными производным поляризуемости по нормальным координатам. Поэтому тензор, определяющий комбинационное рассеяние, часто называют тензором производной поляризуемости, и его след и анизотропию обозначают как b' и q'.

Рассмотрим разные случаи возбуждения.

1) Естественный свет. $\overline{E_y^2}=\overline{E_z^2}=1$. Тогда из (3.7) получаем

$$\left.\begin{aligned}I_x&=6q^2,\\ I_z&=5b^2+7q^2.\end{aligned}\right\} \qquad (3.8)$$

Отсюда общая интенсивность будет

$$I=I_x+I_z=5b^2+13q^2, \qquad (3.8а)$$

и степень деполяризации

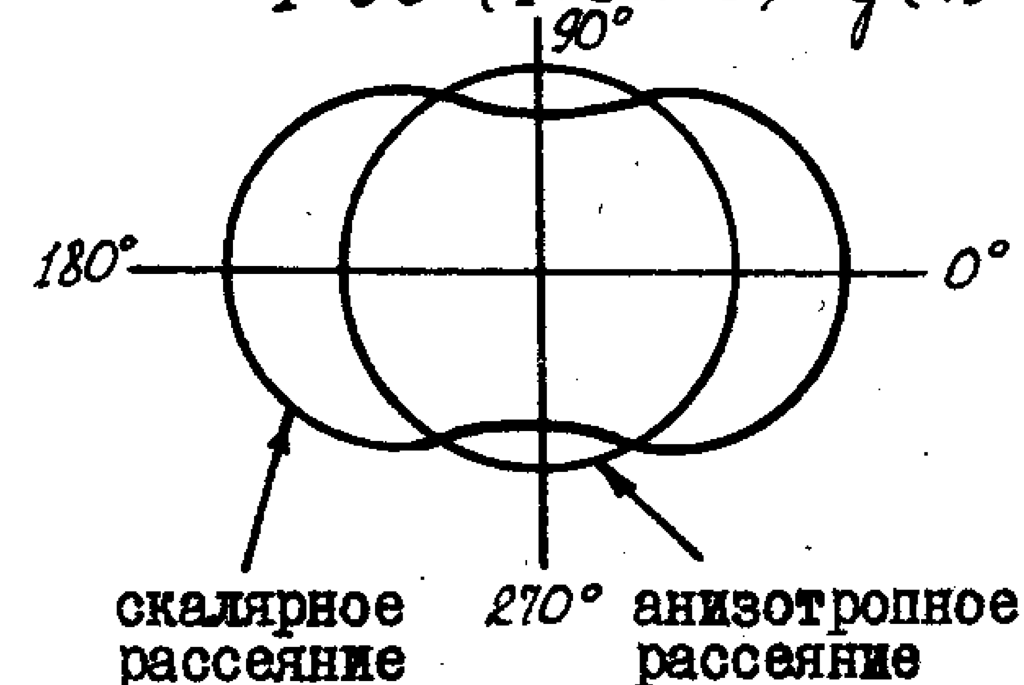
$$\rho=\frac{I_x}{I_z}=\frac{6q^2}{5b^2+7q^2}. \qquad (3.9)$$

Эта формула известна как формула Плачека. Если I и ρ определены экспериментально, то из этих формул можно вычислить b^2 и q^2 для каждого нормального колебания.

Согласно формуле Плачека, степень деполяризации ρ может изменяться от 0 до $6/7$. $\rho=0$ получается при $q^2=0$, т.е. для колебаний, характеризующихся изотропным тензором рассеяния. Линии с $\rho=0$ называются полностью поляризованными. $\rho=\frac{6}{7}\approx 0{,}86$ получается при $b=0$. Линии с такой предельной деполяризацией называются полностью деполяризованными.

Все предыдущие формулы были получены для случая наблюдения рассеяния в направлении, перпендикулярном направлению возбуждающего света. Аналогичным образом можно получить выражение для полной интенсивности рассеяния под углом θ к направлению возбуждения

$$I=5b^2(1+\cos^2\theta)+q^2(13+\cos^2\theta). \qquad (3.10)$$



Индикатриса комбинационного рассеяния

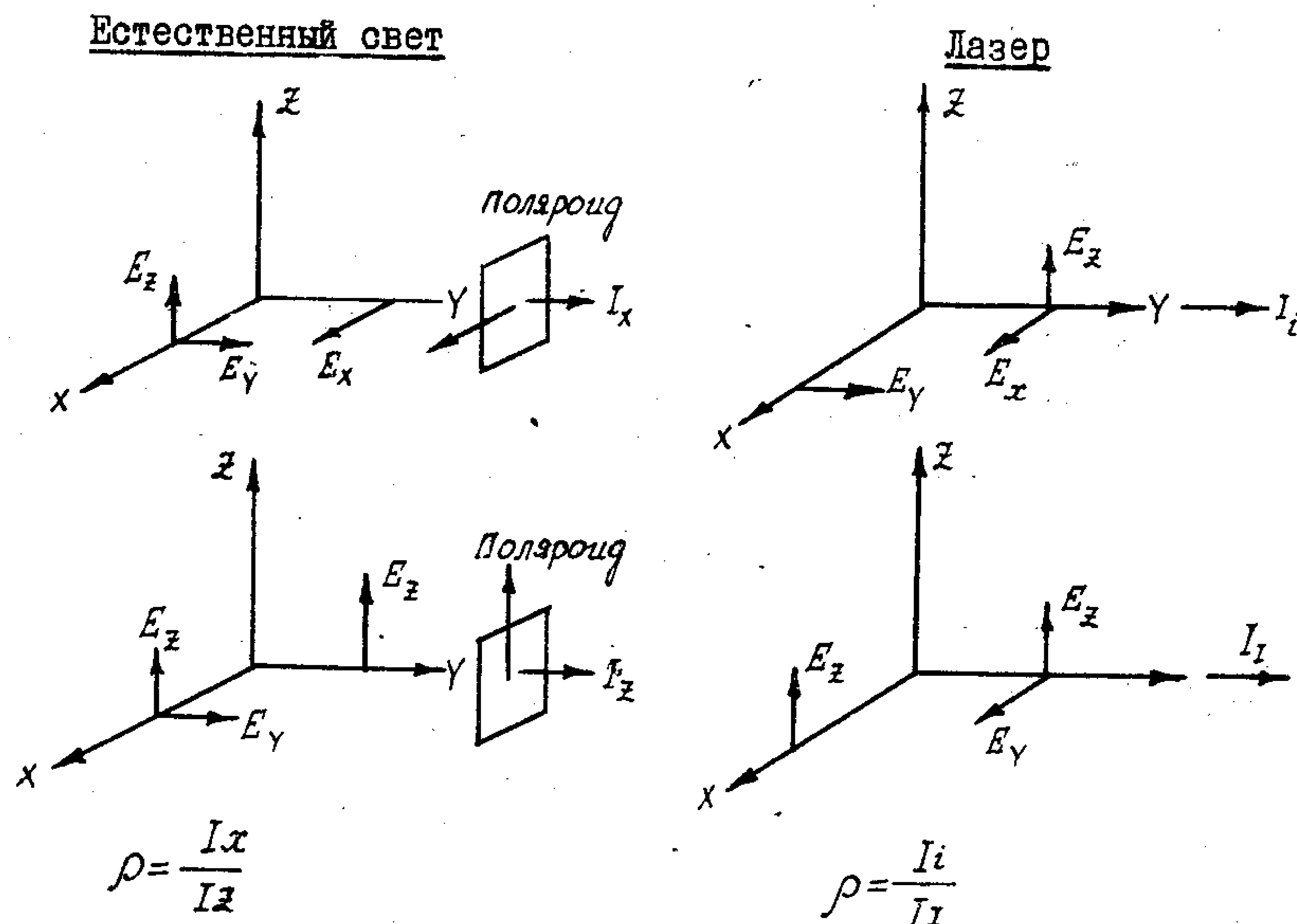
Это выражение определяет индикатрису рассеяния при возбуждении естественным светом. Член, пропорциональный b^2, логично назвать скалярным или изотропным рассеянием, а пропорциональный q^2 – анизотропным рассеянием. Для разных нормальных колебаний эти два типа рассеяния будут присутствовать с разным весом.

Характерной особенностью полученной индикатрисы является ее симметрия "вперед-назад", т.е. $I(\theta)=I(180^\circ-\theta)$. Имеются отдельные эксперименты, в которых эта симметрия не подтверждается. Если б такой результат не являлся ошибочным, он бы означал, что в жидкости не выполняются предположения, положенные в основу наших расчетов, а именно: произвольность ориентаций каждой молекулы и некогерентность рассеяния от разных молекул. Однако пока эксперимент слишком беден, чтобы можно было делать такие сильные выводы (подробности см. в книге Сущинского, § 3).

2) Возбуждение лазером (линейно поляризованным излучением). Направление поляризации лазерного излучения можно совмещать с осью OY (этому случаю присвоим индекс i) или с осью OZ (случай I). Тогда в случае (i) $\overline{E_y^2}=1$, $\overline{E_z^2}=0$, и из (3.7) следует $I_x^{(i)}=3q^2$, $I_z^{(i)}=3q^2$, $I_i=I_x^{(i)}+I_z^{(i)}=6q^2$. В случае (I): $\overline{E_y^2}=0$, $\overline{E_z^2}=1$, и $I_x^{(I)}=3q^2$, $I_z^{(I)}=5b^2+4q^2$, $I_I=5b^2+7q^2$. Отсюда вытекает, что

$$\frac{I_i}{I_I} = \frac{6q^2}{5b^2+7q^2} = \rho .$$

Таким образом, "плачековское" значение степени поляризации (3.9) можно получить и в случае лазерного возбуждения, делая два измерения интенсивности при двух направлениях поляризации. На практике изменение направления поляризации лазерного излучения осуществляется путем вращения поставленной в луч пластинки $\frac{\lambda}{2}$ (повороту на 90° соответствует поворот пластинки на 45°).



Измерение степени деполяризации КР при возбуждении естественным светом и лазерным излучением.

Степень деполяризации можно измерять, конечно, и при одном направлении поляризации лазера (случай I; в случае i КР неполяризовано):

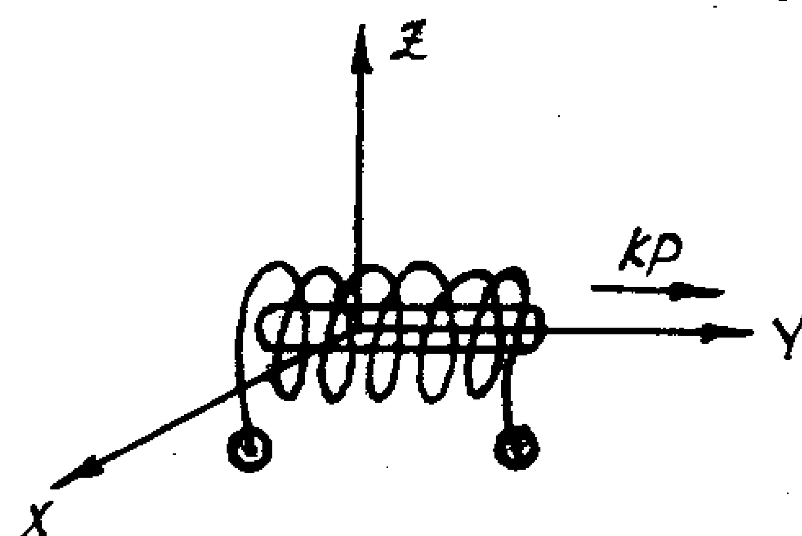
$$\rho_\lambda = \frac{I_x^{(I)}}{I_z^{(I)}} = \frac{3q^2}{5b^2+4q^2} . \qquad (3.11)$$

Но теперь величина ρ_λ (поляризация при линейно-поляризованном возбуждении) не подчиняется формуле Плачека (3.9). Легко проверить, что между ρ и ρ_λ существует следующая связь:

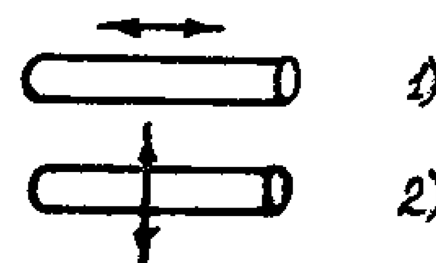
$$\rho_\lambda = \frac{\rho}{2-\rho} , \qquad \rho = \frac{2\rho_\lambda}{1+\rho_\lambda} . \qquad (3.12)$$

Предельное значение степени деполяризации (при $b=0$) теперь будет $\rho_\lambda = \frac{3}{4}$.

До недавнего времени, когда лазеры еще не вошли в практику КР, наибольшее распространение получила схема возбуждения, при которой сосуд с рассеивающим веществом в форме цилиндра помещался вдоль оси OY, а возбуждение осуществлялось светом спиральной ртутной лампы, обернутой вокруг сосуда. В этом случае интенсивность возбуждающего излучения оказывается равномерной в плоскостях, перпендикулярных оси наблюдения OY, и обе поляризации КР I_x и I_z имеют, очевидно, одинаковую интенсивность. Поэтому степень деполяризации нельзя определить обычным образом, вращая поляроид в рассеянном пучке. Выход из этого затруднения был найден в том, что поляроид помещали не в пучок КР, а обматывали им сосуд с веществом. Если теперь сделать два измерения интенсивности КР: одно с ориентацией поляроида вдоль оси кювета (I_1) и другое – с перпендикулярной ориентацией (I_2), то можно определить некоторую величину $\rho' = \frac{I_1}{I_2}$, которая в случае равномерного кругового освещения линейно связана с истинной степенью деполяризации ρ. Эту связь для каждого экспериментального устройства устанавливают опытным путем, используя линии КР с известными степенями деполяризации.

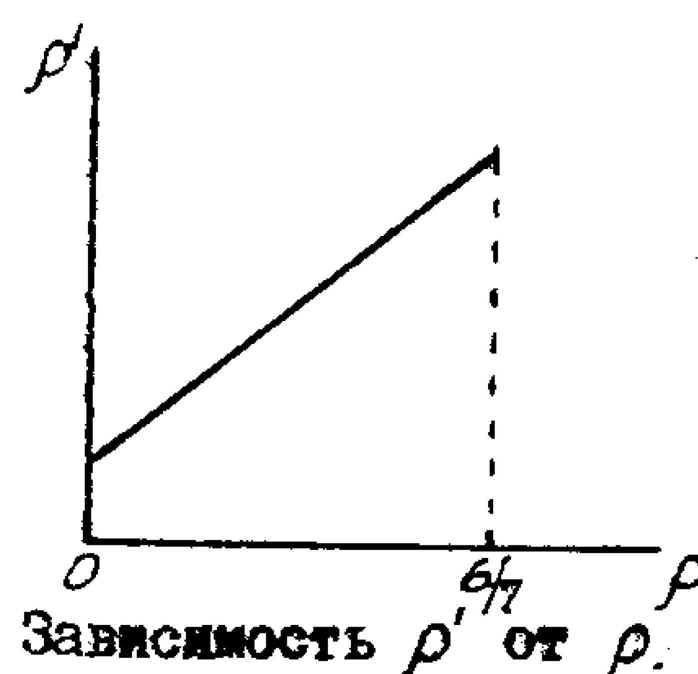


Трубчатый поляроид



$$\rho' = \frac{I_1}{I_2}$$

Метод трубчатых поляроидов для измерения степени деполяризации КР.



Зависимость ρ' от ρ.

В заключение заметим, что поляризацию в ИК-спектрах можно зарегистрировать только в анизотропных средах, например, в монокристалле или ориентированных пленках. Зависимость поглощения от поляриза-

ции света называется дихроизмом. Изучение дихроизма дает информацию о направлении вектора дипольного момента относительно осей молекулы.

Задача. Вычислить y -овую поляризацию рассеяния I_y и с ее помощью найти:

а) формулу (3.10) для индикатрисы рассеяния;

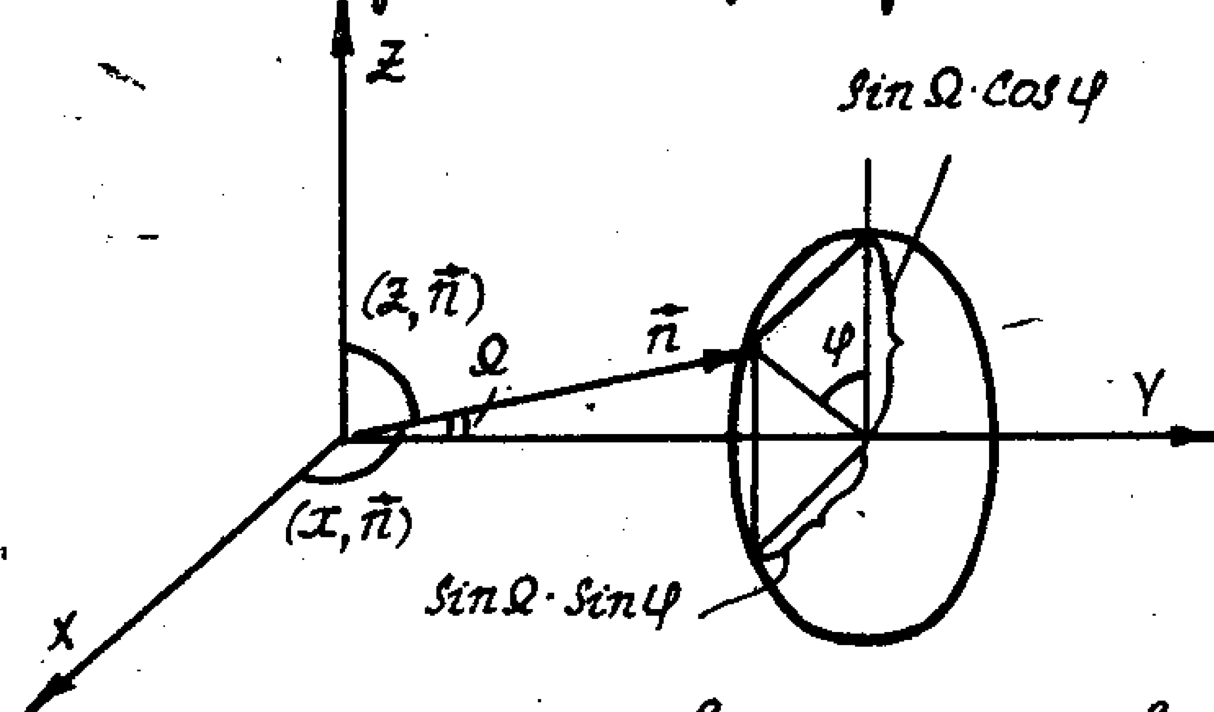
б) поправку к интенсивности рассеяния за счет конечной расходимости рассеянного пучка;

в) поправку к степени деполяризации при возбуждении лазером $(\overline{E_z^2}=1,\ \overline{E_y^2}=0)$ за счет конечной расходимости рассеянного пучка.

Решение.

По изложенной процедуре находим

$$I_y=(5b^2+4q^2)\overline{E_y^2}+3q^2\overline{E_z^2}\ . \qquad (3.13)$$



Для произвольного направления распространения рассеянного света $\vec n$, характеризующегося углами Ω и φ, интенсивность дается выражением

$$I_{\vec n}=I_x\sin^2(x,\vec n)+I_y\sin^2(y,\vec n)+I_z\sin^2(z,\vec n). \qquad (3.14)$$

Направляющие косинусы суть

$$\left.\begin{aligned}\cos(x,\vec n)&=\sin\Omega\sin\varphi,\\ \cos(y,\vec n)&=\cos\Omega\quad,\\ \cos(z,\vec n)&=\sin\Omega\cos\varphi\ .\end{aligned}\right\} \qquad (3.15)$$

а) $\varphi=90^0$, $\theta=90^0-\Omega$ (θ - угол между направлениями возбуждения и рассеяния). Из (3.14) и (3.15) получаем

$$I=I_z+I_x\sin^2\theta+I_y\cos^2\theta.$$

Подставляя сюда (3.7) и (3.13), приходим к формуле (3.10).

б) Пусть расходимость рассеянного пучка определяется углом Ω_o. Если Ω_o мал, то, разлагая тригонометрические функции в ряд, можно ограничиться квадратичными членами. Тогда из (3.14) и (3.15) получим

$$I_{\vec n}=I_x+I_z+\Omega^2[I_y-I_x\sin^2\varphi-I_z\cos^2\varphi].$$

Усредняем по углам:

$$\overline{\Omega^2}=\int_0^{\Omega_o}\sin\Omega\cdot\Omega^2d\Omega\Big/\int_0^{\Omega_o}\sin\Omega\, d\Omega=\frac{1}{2}\Omega_o^2,$$

$$\overline{\Omega^2\sin^2\varphi}=\overline{\Omega^2\cos^2\varphi}=\frac{1}{4}\Omega_o^2.$$

И для средней интенсивности получаем

$$I=I_x+I_z+\frac{\Omega_o^2}{4}(2I_y-I_x-I_z)\ . \qquad (3.16)$$

Член, пропорциональный Ω_o^2, и есть поправка на расходимость. Для возбуждения естественным светом (3.16) дает

$$I=5b^2+13q^2+\frac{\Omega_o^2}{4}(5b^2+q^2)=$$

$$=I_o\left(1+\frac{\Omega_o^2}{4}\ \frac{1-\rho}{1+\rho}\right).$$

Здесь $I_o=I_x+I_z=5b^2+13q^2$, а ρ определяется формулой Плачека (3.9).

в) Интенсивности света J_x и J_z, проходящего через поляроиды, ориентированные по осям x и z соответственно, определяются формулами

$$J_x=(I_{\vec n})_x+(I_{\vec n})_y\sin^2\varphi,$$

$$J_z=(I_{\vec n})_y\cos^2\varphi+(I_{\vec n})_z,$$

которые легко получить, учитывая, что электрический вектор рассеянного излучения лежит в плоскости, проходящей через векторы $\vec n$ и $\vec{M}$. Согласно (3.14) и (3.15),

$$(I_{\vec n})_x=I_x\sin^2(x,\vec n)\approx I_x(1-\Omega^2\sin^2\varphi),$$

$$(I_{\vec n})_y=I_y\sin^2(y,\vec n)\approx I_y\Omega^2,$$

$$(I_{\vec n})_z=I_z\sin^2(z,\vec n)\approx I_z(1-\Omega^2\cos^2\varphi).$$

Поэтому

$$J_x=I_x+\overline{\Omega^2\sin^2\varphi}(I_y-I_x)=I_x+\frac{\Omega_o^2}{4}(I_y-I_x),$$

$$J_z=I_z+\overline{\Omega^2\cos^2\varphi}(I_y-I_z)=I_z+\frac{\Omega_o^2}{4}(I_y-I_z)\ .$$

При возбуждении естественным светом $I_y=I_z$, $\frac{I_x}{I_z}=\rho$. Наблюдаемая степень деполяризации есть

$$\rho' = \frac{I_x}{I_z} = \rho + \frac{\Omega_0^2}{4}(1-\rho) .$$

При возбуждении линейно-поляризованным светом $(E_z^2 = 1)$ $I_x = I_y'$, $\frac{I_x}{I_z} = \rho_\lambda$, где "истинная" степень деполяризации (при бесконечно малой расходимости пучка) ρ_λ определяется (3.II). Поэтому

$$\rho_\lambda' = \frac{I_x}{I_z} = \frac{\rho_\lambda}{1 + \frac{\Omega_0^2}{4}(\rho_\lambda - 1)} \approx \rho_\lambda \left[1 + \frac{\Omega_0^2}{4}(1-\rho_\lambda)\right] .$$

Мы видим, что поправка к степени деполяризации за счет расходимости пучка всегда положительна, т.е. $\rho' > \rho$. Любопытно, что для полностью поляризованных линий ($\rho = 0$) поправка на расходимость при возбуждении лазером отсутствует ($\rho_\lambda' = 0$).

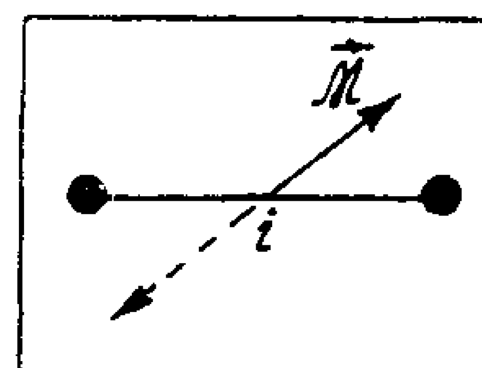
Глава 4

ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

§ 4.I. Качественное рассмотрение правил отбора

В главе 2 мы выяснили связь интенсивностей в колебательных спектрах с матричными элементами дипольного момента молекулы. Правила отбора устанавливают условия, при которых эти матричные элементы обращаются тождественно в нуль. Условия равенства нулю определенных матричных элементов являются следствием симметрии молекулы. Эту связь можно проиллюстрировать простыми примерами.

Рассмотрим двухатомную молекулу, имеющую центр симметрии i , т.е. состоящих из одинаковых атомов (типа N_2 или O_2). У нее в положении равновесия дипольный момент обязан равняться нулю. Если б это было не так, то, произведя операцию инверсии, мы изменили бы направление вектора дипольного момента, тогда как конфигурация молекулы перешла бы сама в себя. Но при колебаниях центр симметрии сохраняется. Значит дипольный момент равен нулю при любом расстоянии между ядрами, т.е. $\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q} = 0$. Поскольку интенсивность ИК-поглощения пропорциональна квадрату производной дипольного момента по нормальной координате, то единственное нормальное колебание рассмотренной молекулы не проявляется в ИК-поглощении. Как говорят, оно запрещено в ИК-спектрах.



Более сложная картина наблюдается в трехатомных молекулах с центром симметрии. Рассмотрим для примера линейную молекулу CO_2. Она имеет $3N - 5 = 4$ собственных колебания. Однако два из них имеют одинаковую собственную частоту, так как у них смещения атомов отличаются только тем, что происходят во взаимноперпендикулярных плоскостях (такие собственные частоты – типа ω_2 – называются



Форма нормальных колебаний молекулы CO_2

дважды вырожденными). Следовательно, имеется всего 3 различных собственных частоты. Только одна из них (ω_1) соответствует колебанию, сохраняющему центр симметрии. Такие колебания, которые сохраняют все элементы симметрии равновесной конфигурации молекулы, называются полностью симметричными. При колебании ω_1 дипольный момент не может появиться, и значит оно запрещено в ИК-поглощении. При колебаниях с остальными двумя частотами ω_2 и ω_3 центр симметрии отсутствует. Значит в процессе колебаний может появиться дипольный момент, т.е. $\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q} \neq 0$, и эти колебания разрешены в ИК-спектре. Таким образом, мы доказали правило отбора.

Для молекул, обладающих центром симметрии, в ИК-поглощении разрешены только неполносимметричные колебания.

Как видно из рассуждений, термин "разрешенный" означает лишь, что на основании симметрии нельзя сделать заключения о равенстве нулю дипольного момента. Тем не менее, интенсивность разрешенной линии может оказаться равной нулю или близкой к нулю из-за чисто динамических причин. В этом случае говорят, что линия не проявляется в спектре "случайно".

Существенно, что для ИК-поглощения и комбинационного рассеяния получаются разные правила отбора. К примеру, легко доказать следующее <u>правило альтернативного запрета</u>.

Если молекула обладает центром симметрии, то ее линии, запрещенные в ИК-поглощении, всегда активны в КР; и наоборот, линии, активные в ИК-поглощении, запрещены в КР.

Доказательство основывается на различии в законе преобразования вектора и тензора. При операции инверсии вектор дипольного момента меняет знак $\vec{M} \xrightarrow{i} -\vec{M}$. Напротив, любая компонента тензора поляризуемости остается неизменной, ибо она преобразуется как произведение двух векторов $\alpha_{ik} \sim M_i M_k \xrightarrow{i} \alpha_{ik}$. С этим различием связано различное поведение матричных элементов, определяющих интенсивность. При операции инверсии волновые функции могут самое большое изменить знак. Пусть, например, рассматриваемому переходу соответствуют колебательные функции, для которых имеет

место

$$u_v u_{v'} \xrightarrow{i} u_v u_{v'}.$$

Тогда

$$\int u_v \vec{M} u_{v'} d\tau \xrightarrow{i} -\int u_v \vec{M} u_{v'} d\tau = 0,$$

т.е. матричный элемент дипольного момента меняет при инверсии знак. Значит он должен равняться нулю, и линия запрещена в ИК-спектре. С другой стороны, для этого же перехода

$$\int u_v \alpha_{ik} u_{v'} d\tau \xrightarrow{i} \int u_v \alpha_{ik} u_{v'} d\tau \neq 0;$$

т.е. матричный элемент тензора поляризуемости переходит сам в себя, он может быть отличен от нуля, т.е. линия разрешена в КР.

Проделанные рассуждения с матричными элементами демонстрируют общую идею вывода правил отбора. Необходимо исследовать, как преобразуются матричные элементы. Если при какой-либо операции симметрии матричный элемент не переходит сам в себя, то он обязан равняться нулю, и с этим связывается определенное правило отбора. Однако самоочевидные правила преобразования получаются только для операции инверсии. Для других операций симметрии они значительно сложнее. Чтобы получить из них желаемые следствия, необходимо обратиться к теории групп, которая является ничем иным, как математической теорией симметрии.

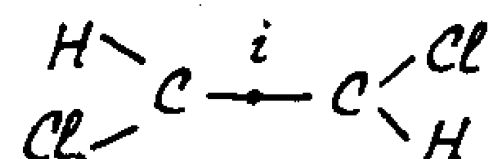
Последующие параграфы этой главы посвящены изложению теоретико-групповых методов вывода правил отбора в колебательных спектрах. Изложение ведется в рецептурном плане. Его цель – научить читателя применять некоторые приемы для получения правил отбора, а не вводить его в глубины теории групп. Поэтому доказательства большинства математических утверждений опущены. Их можно найти – в достаточном для физика объеме – в очень удачных главах 12 и 13 курса Ландау и Лифшица. Более математическое изложение – в чрезвычайно сжатом виде – содержится в книге Любарского. В промежуточном стиле написана книга Багавантама и Венкатарайуду.

§ 4.2. Точечные группы симметрии

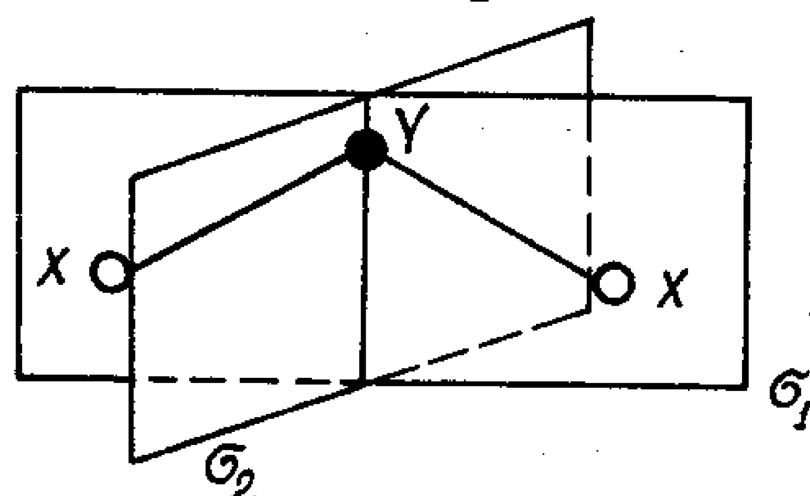
Для того, чтобы описать симметрию молекулы, нужно перечислить все перемещения, которые совмещают молекулу саму с собой. Каждое такое перемещение называется операцией или преобразованием симметрии. Все операции симметрии, которые характеризуют симметрию мо-

лекулы, являются совокупностью следующих пяти элементарных операций.

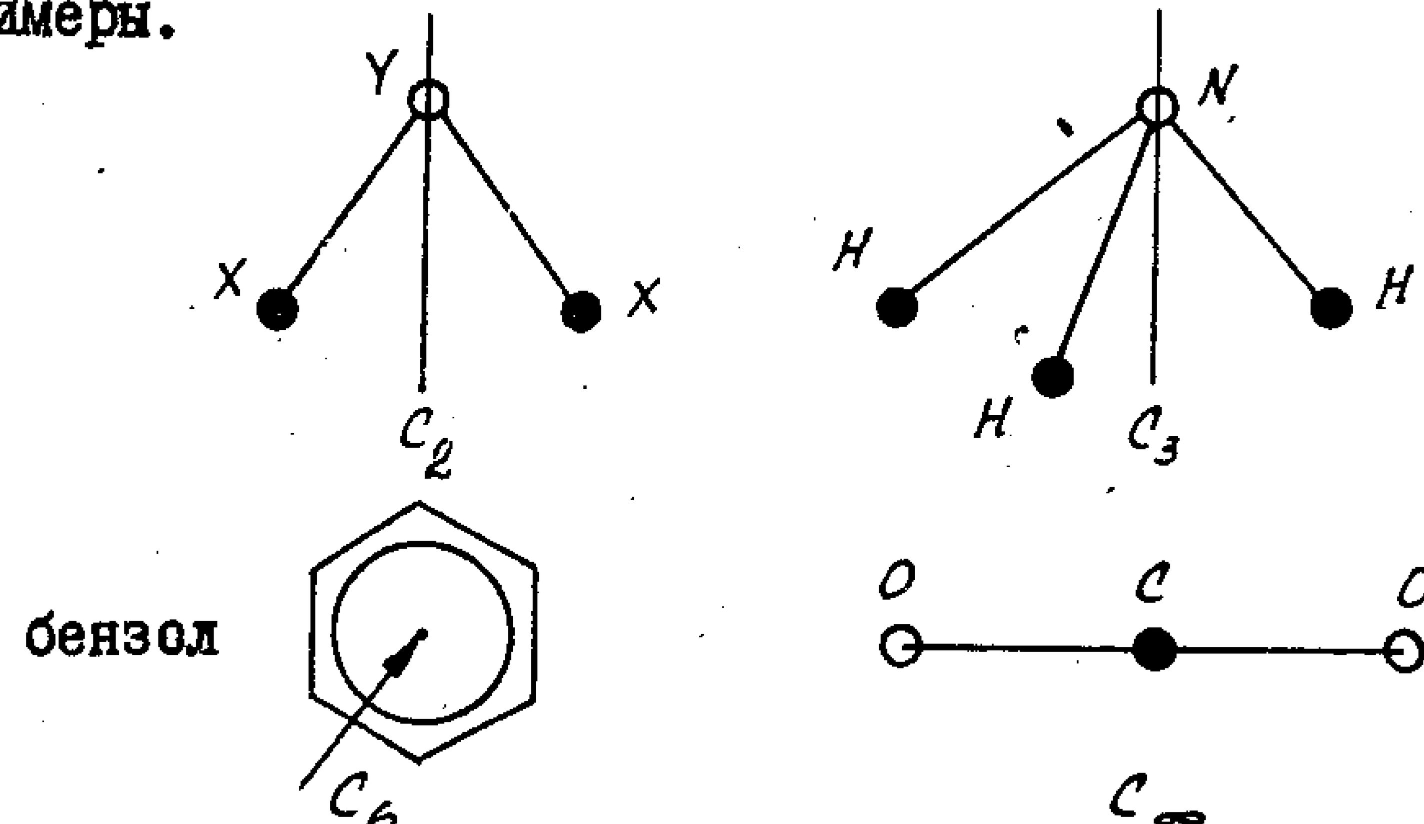
1°. Операция инверсии i или отражения от центра симметрии. Пример:



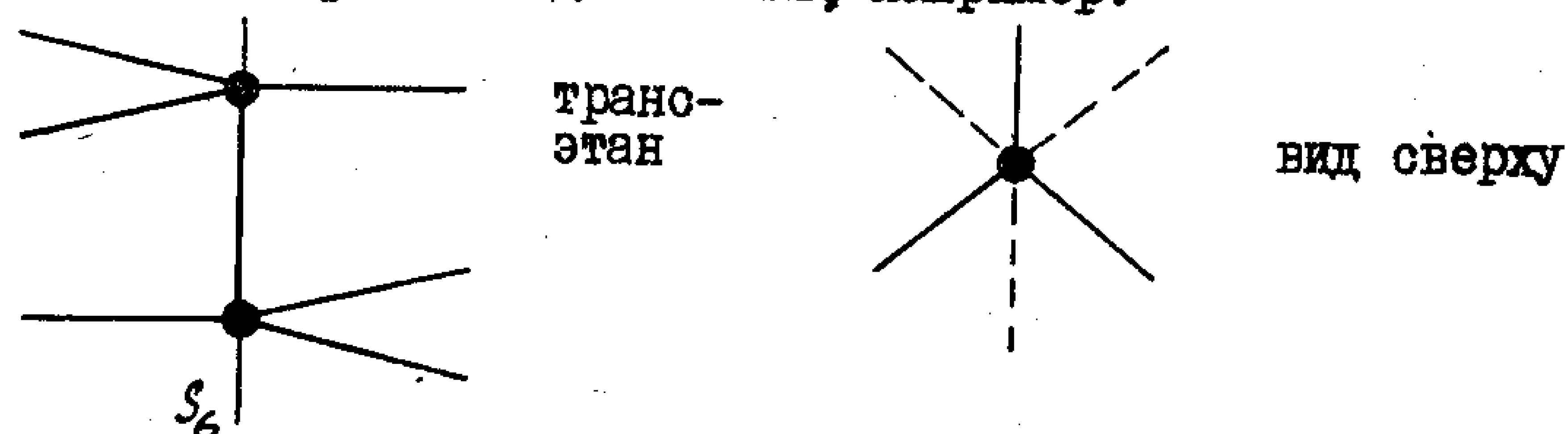
2°. Отражение от плоскости симметрии $-\sigma$.
Пример:



3°. Поворот вокруг оси симметрии. Если молекула совмещается сама с собой при повороте на угол $\frac{2\pi}{p}$, то такая ось называется осью симметрии p-того порядка, а операция поворота на угол $\frac{2\pi}{p}$ обозначается через C_p. Повторяя эту операцию несколько раз подряд, мы поворачиваем молекулу на угол $2\frac{2\pi}{p}$ (операция C_p^2), $3\frac{2\pi}{p}(C_p^3), \dots, (p-1)\frac{2\pi}{p}(C_p^{p-1})$, и она снова совмещается сама с собой. Примеры:



4° Зеркальный поворот S_p. Эта операция состоит в повороте вокруг оси C_p на угол $\frac{2\pi}{p}$ и последующем отражении от плоскости σ_h, перпендикулярной к оси. Выделение этой операции связано с тем, что молекула может обладать зеркально-поворотной осью, но не обладать плоскостью симметрии в отдельности, например:



Только если порядок зеркальной оси нечетный (S_{2n+1}), то молекула обязательно имеет как ось C_{2n+1}, так и плоскость симметрии σ_h. В этом случае операция S_p не является новым элементом симметрии. Отметим, что $S_2 \equiv i$.

5°. Операция тождественного преобразования E.

Существенно, что совокупность всех операций симметрии, которыми обладает молекула, образует группу. В математике группой называется совокупность элементов любой природы $\{G_i\}$, если относительно их выполняются следующие групповые постулаты.

1°. Наряду с любыми двумя элементами группы G_1 и G_2 к группе принадлежит и элемент G_3, который сопоставляется первым двум при помощи определенного правила и называется их произведением $G_3 \approx G_1 G_2$. Если элементами группы являются операции симметрии молекулы, то произведением можно назвать просто выполнение друг за другом двух таких операций.

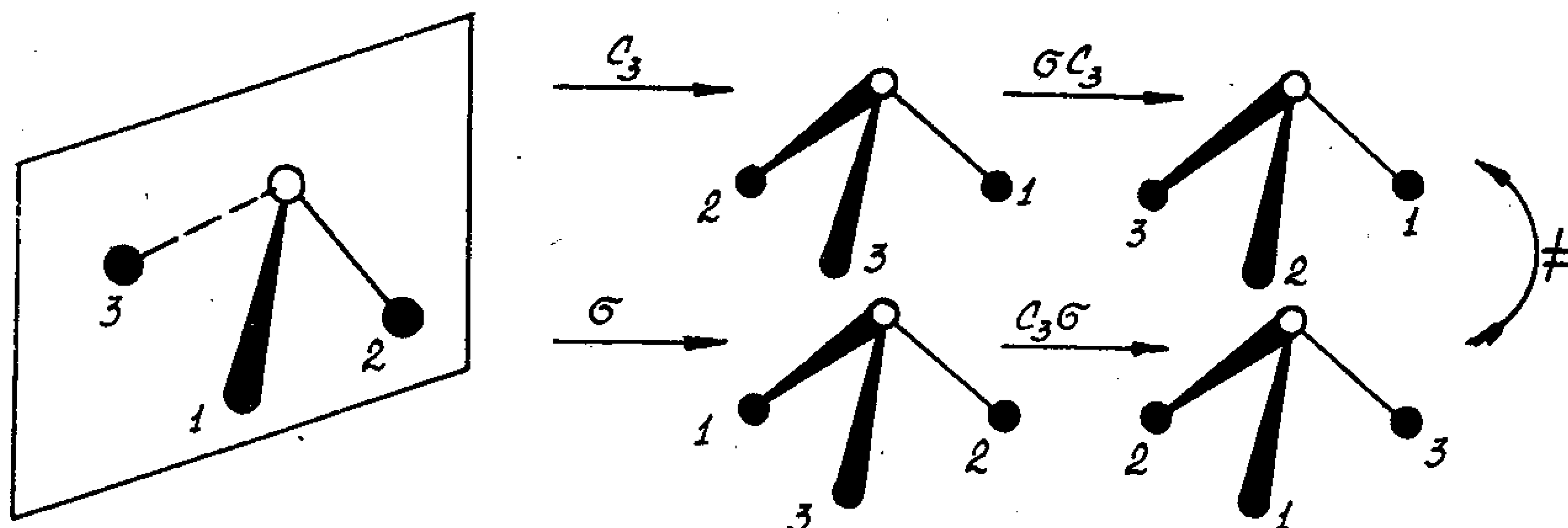
2°. Среди всех элементов группы имеется единичный элемент E, такой, что $EG=GE=G$ для любых $G \in \{G\}$. В группе молекулярной симметрии E – это тождественное преобразование.

3°. Вместе с любым элементом G к группе принадлежит и обратный ему элемент G^{-1} такой, что $GG^{-1}=E$. Легко видеть, что в наших группах это свойство имеет место. Для отражения от плоскости и инверсии обратный элемент просто совпадает с самой операцией, а для поворота вокруг оси C_p обратным элементом является поворот в обратном направлении C_p^{-1}. $(C_p^{-1}=C_p^{p-1}$, ибо $C_p \cdot C_p^{p-1}=E)$.

4°. Выполняется закон ассоциативности умножения $G_1(G_2G_3) = (G_1G_2)G_3$. Можно проверить, что он справедлив для операций симметрии молекулы.

Итак, совокупность операций симметрии, которыми обладает молекула, образует группу. Группы операций симметрии молекул называют точечными, ибо все операции всегда оставляют на месте какую-либо одну точку молекулы и не перемещают молекулу в пространстве.

В точечных группах симметрии не обязательно выполняется закон коммутативности умножения, т.е., вообще говоря, $AB \neq BA$. Однако имеются и такие (простейшие) точечные группы, в которых все элементы коммутируют друг с другом. Группы, обладающие таким свойством, называются абелевыми. Возможность некоммутативности можно проиллюстрировать примером:



Важным понятием теории групп, которое будет использоваться в дальнейшем, является класс. Элемент группы B называется сопряженным элементу A посредством элемента C, если $B=CAC^{-1}$ (C может быть любым элементом группы). Классом называется совокупность сопряженных друг другу элементов. Ясно, что все элементы группы разбиваются на классы, и каждый элемент может принадлежать только одному классу. В класс входят только некоммутирующие элементы. Каждый элемент, коммутирующий со всеми другими, образует сам класс: $B=CAC^{-1}=CC^{-1}A=A$. Значит тождественное преобразование E само по себе всегда образует класс, и каждый элемент абелевой группы – тоже класс.

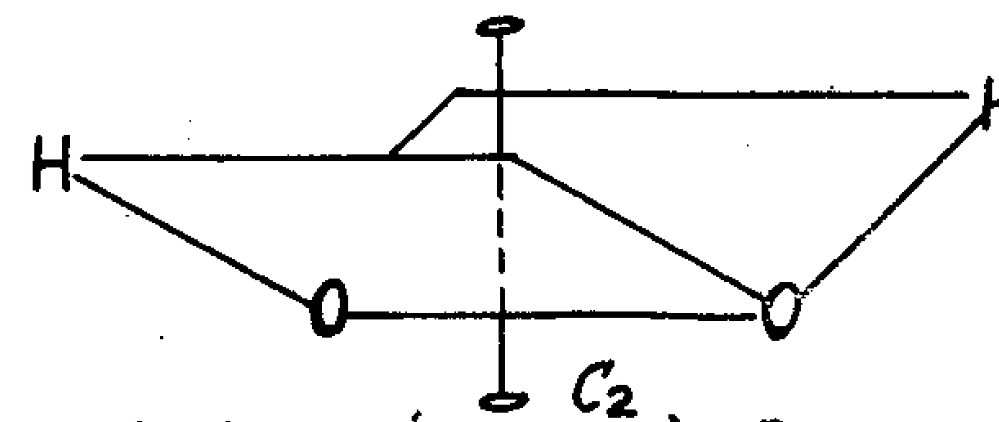
Сопряженные элементы называют еще эквивалентными, поскольку они замещают друг друга при различном выборе системы координат. Другими словами, имеется операция (C), переводящая сопряженные элементы (A и B) друг в друга; именно это утверждение и записывает в математической форме соотношение $B=CAC^{-1}$. Например, все три плоскости симметрии молекулы аммиака эквивалентны, т.е. операции отражения от них принадлежат к одному классу, ибо их можно перевести друг в друга поворотами C_3 и C_3^2. Повороты C_n^k и C_n^{-k} принадлежат к одному классу, если группа содержит плоскость симметрии σ_v, проходящую через C_n, и т.д.

Комбинируя друг с другом разные элементарные операции симметрии, можно получить разные типы точечных групп. Оказывается, имеется всего 14 типов точечных групп, но 5 из них описывают симметрии, которыми не могут обладать реальные молекулы. Во всех типах точечных групп число элементов конечно (конечные группы). Полное число элементов группы называется ее порядком.

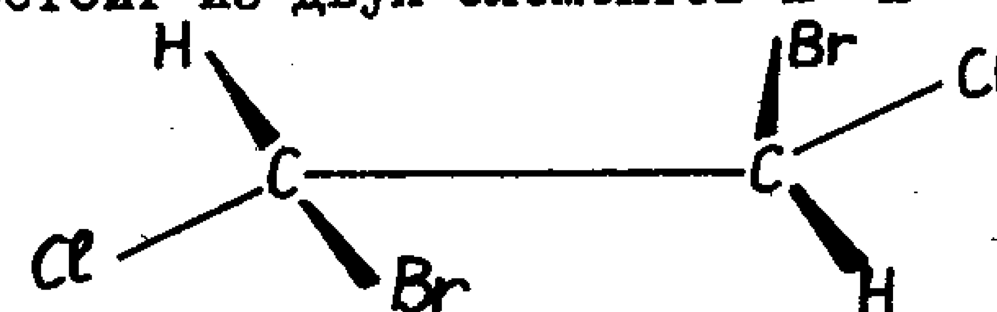
Перечислим все типы точечных групп.

1°. Группы типа C_n. Имеется всего одна ось симметрии n-го порядка. Элементами группы являются все повороты вокруг этой оси.

Пример: группа C_2 состоит из двух операций E и C_2. К этой группе симметрии относится молекула перекиси водорода



2°. Группы S_n (для чётных n). Элементами являются все зеркальные повороты вокруг оси S_n. Ее порядок равен n. Пример. Группа $S_2 \equiv C_i$; состоит из двух элементов E и i.



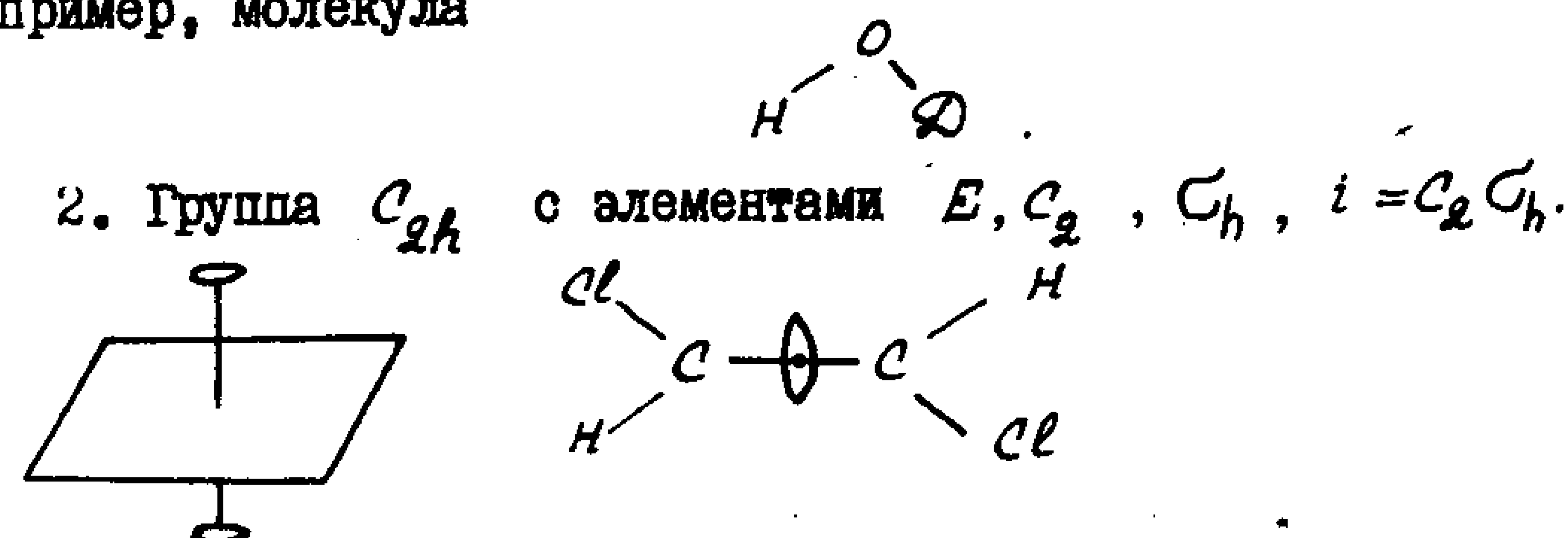
3°. Группы C_{nh}. Получаются присоединением к оси симметрии C_n, перпендикулярной к ней плоскости симметрии σ_h и состоят из $2n$ элементов: n поворотов группы C_n и n зеркальных поворотов $S_n = C_n^k \sigma_h$.

Примеры.

1. Группа $C_s = C_{1h}$ является простейшей группой этого типа. Она состоит всего из двух элементов E и σ_h. К ней принадлежит, например, молекула

$H^{\diagup}O^{\diagdown}D$.

2. Группа C_{2h} с элементами $E, C_2, \sigma_h, i = C_2\sigma_h$.

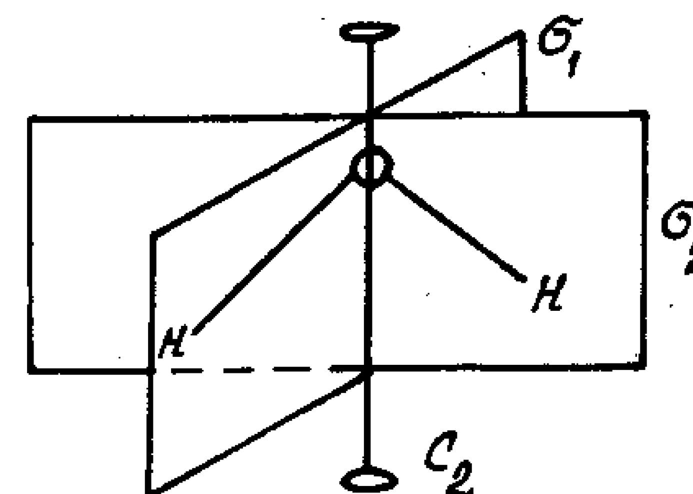


Все перечисленные три типа групп являются абелевыми.

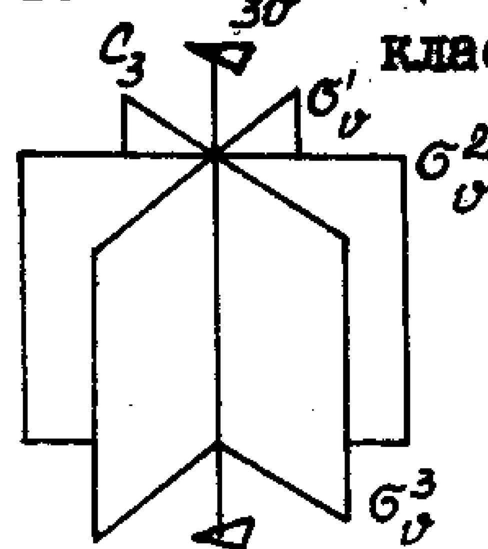
4°. Группы C_{nv}. Получается присоединением к оси C_n n плоскостей симметрии σ_v, проходящих через эту ось и образующих между собой углы $\frac{\pi}{n}$ градусов, и содержат $2n$ элементов.

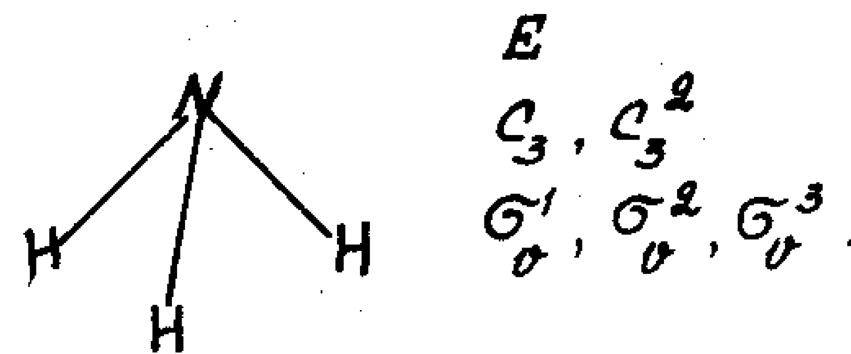
Примеры.

1. Группа C_{2v}. Она содержит 4 элемента: $E, C_2, \sigma_1, \sigma_2$. Каждый из них образует класс. К ней относится молекула воды.



2. Группа C_{3v}. Состоит из 6 элементов, распределенных по трем классам:



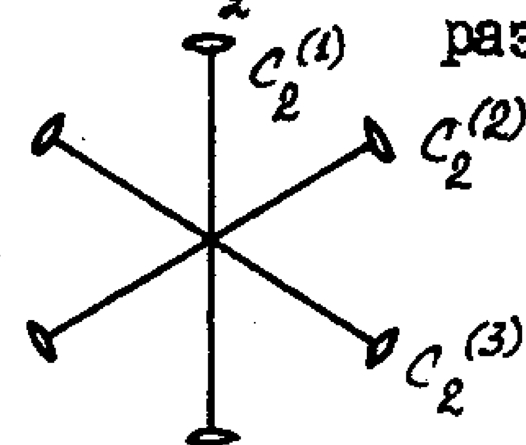


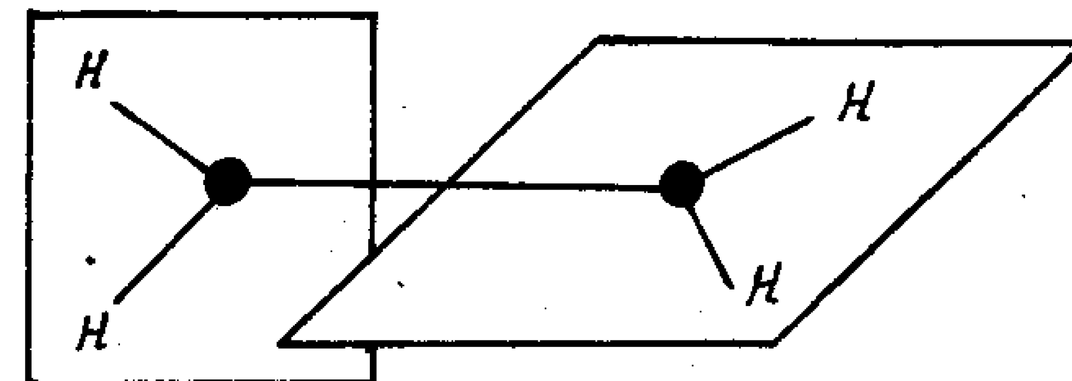
E
C_3, C_3^2
σ_v', σ_v^2, σ_v^3.

5°. Группы D_n. Получаются присоединением к оси C_n n осей C_2, перпендикулярных главной оси C_n. Они содержат $2n$ элементов: n поворотов вокруг оси C_n и n поворотов на 180° вокруг n осей C_2

Пример.

Группа $D_2 \equiv V$. Элементы E, $C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, $C_2^{(3)}$ каждый из них образует класс.

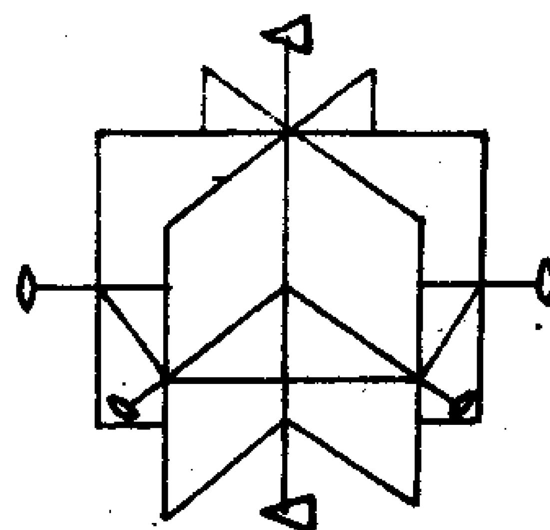


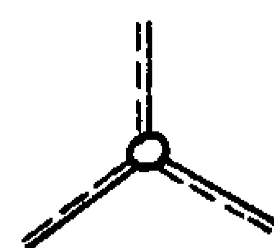


6°. Группы D_{nh}. Получаются присоединением к элементам групп D_n "горизонтальной" плоскости σ_h, проходящей через n-осей второго порядка. При этом автоматически возникают n, вертикальных плоскостей σ_v, проходящих через главную ось C_n и одну из горизонтальных осей C_2. Они содержат $4n$ элементов: $2n$ элементов группы D_n, n-отражений от плоскостей σ_v и n зеркальных поворотов $C_n^k \sigma_h$.

Пример.

Группа D_{3h}. 12 элементов распределены по 6-ти классам:





H—C—H, H, H—C—H, H

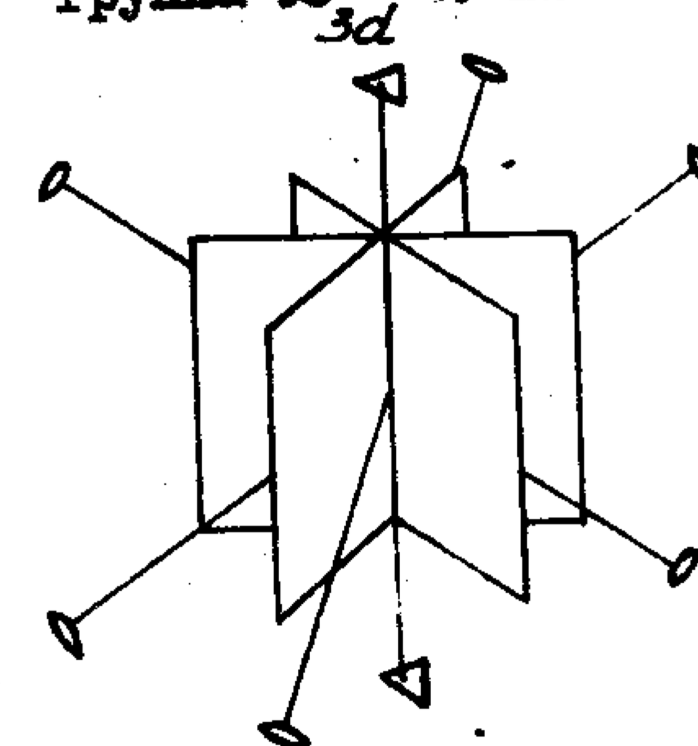
цис-этан

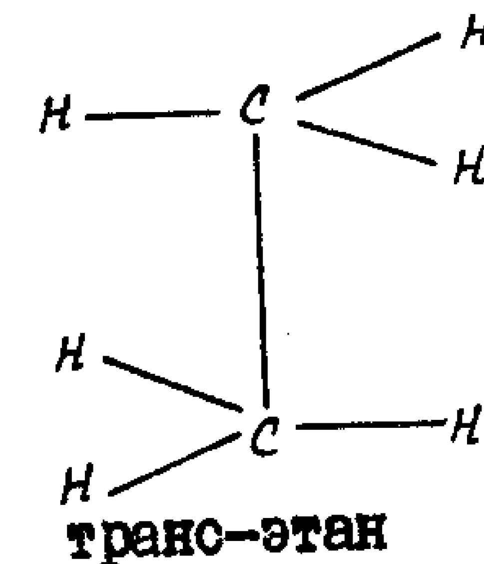
E
C_3, C_3^2
$C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, $C_2^{(3)}$
$\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$, $\sigma_v^{(3)}$
σ_h
$S_3 = C_3\sigma_h$, S_3^2.

7°. Группы D_{nd}. Получаются из групп D_n присоединением n "диагональных" плоскостей σ_d, проходящих через главную ось C_n и посередине между каждыми соседними осями второго порядка. Содержат $4n$ элементов: $2n$ элементов группы D_n, n отражений от плоскостей σ_d и n преобразований вида $C_2\sigma_d = S_{2n}$. В этих группах главная ось C_n является одновременно зеркально-поворотной осью S_{2n}.

<u>Пример</u>.

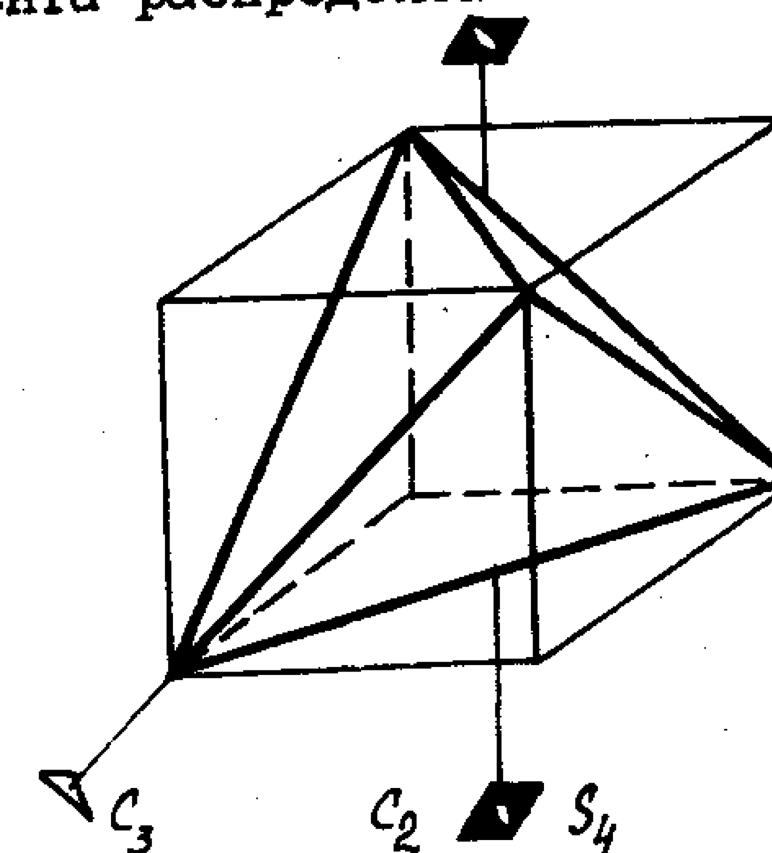
Группа D_{3d}. 12 операций и 6 классов:





E
C_3, C_3^2
$C_2^{(1)}$, $C_2^{(2)}$, $C_2^{(3)}$
$\sigma_d^{(1)}$, $\sigma_d^{(2)}$, $\sigma_d^{(3)}$
S_6, S_6^{-1}
i

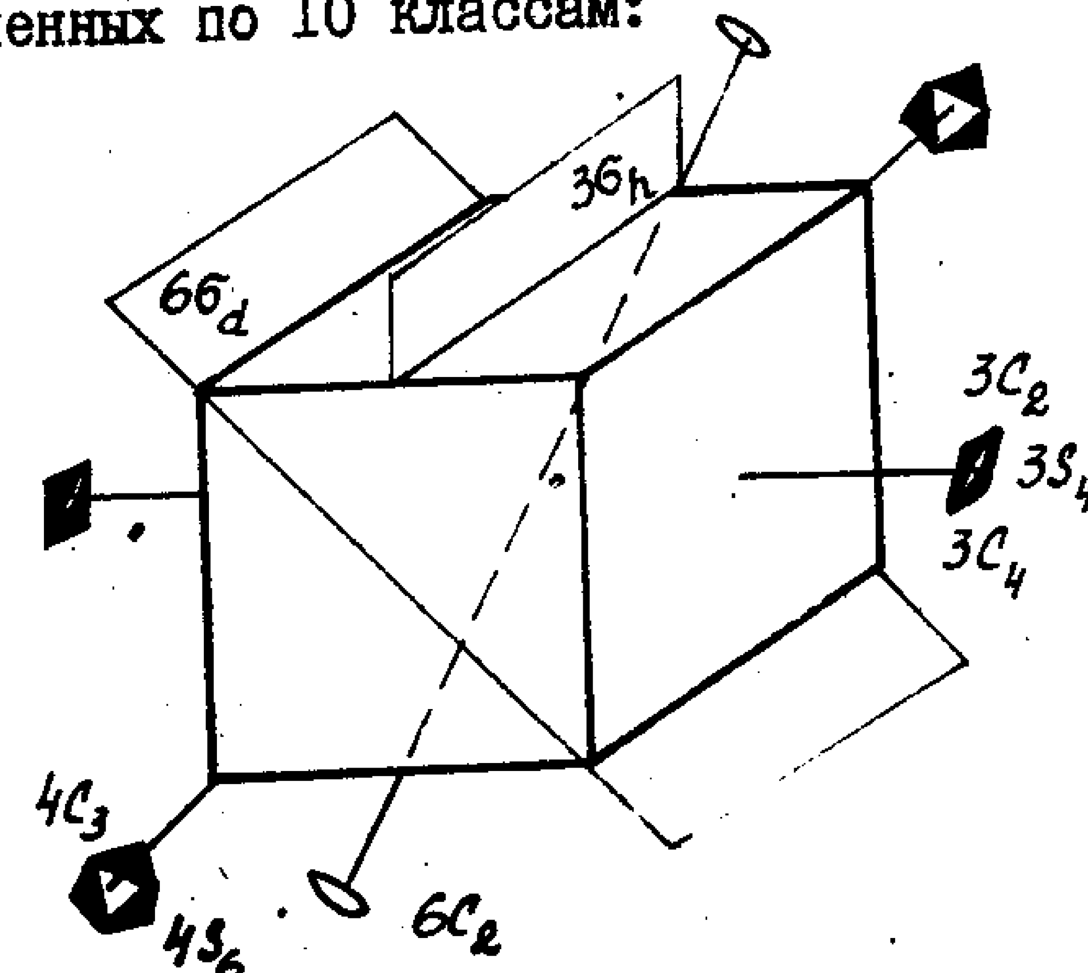
8°. Группа T_d является совокупностью всех элементов симметрии правильного тетраэдра. Порядок группы равен 24. Эти 24 элемента распределены по 5 классам:



E
$4C_3$, $4C_3^2$
$3C_2$
$3S_4$, $3S_4^{-1}$
6σ

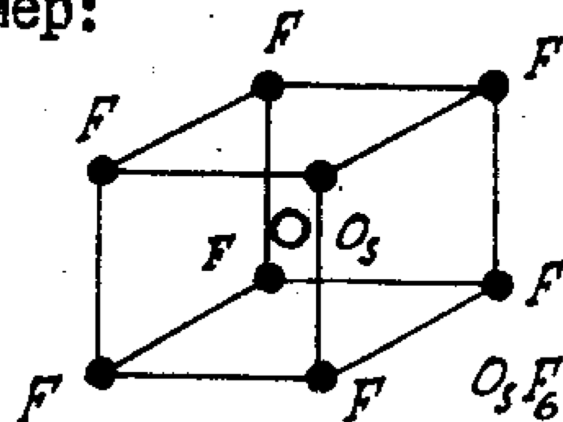
К группе T_d принадлежат молекулы CH_4, CCl_4.

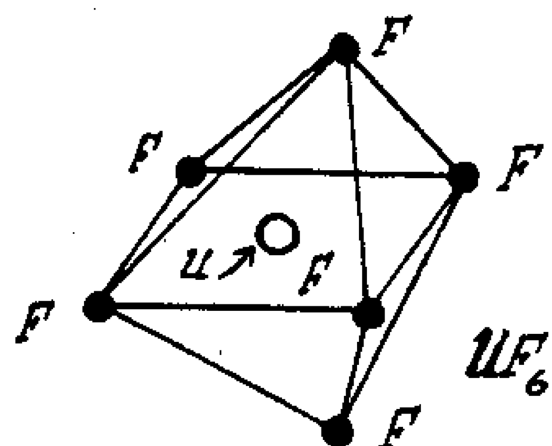
9°. Группа O_h (группа октаэдра). является совокупностью всех преобразований симметрии куба, состоит из 48 элементов, распределенных по 10 классам:



E
$4C_3$, $4C_3^2$
$6C_2'$
$3C_2$
$3C_4$, $3C_4^{-1}$
i
$4S_6$, $4S_6^{-1}$
$6\sigma_d$
$3\sigma_h$
$3S_4$, $3S_4^{-1}$.

К группе октаэдра принадлежат молекулы комплексных соединений, например:





Кроме перечисленных девяти типов точечных групп, существует еще пять типов, которые не описывают реальных конфигураций молекул: T (совокупность осей тетраэдра); T_h (получается из предыдущей добавлением центра симметрии), O (совокупность осей куба), Y (совокупность осей икосаэдра – правильного 20-гранника с треугольными гранями), Y_h (все элементы симметрии икосаэдра).

Любая молекулярная конфигурация может быть отнесена к определенной точечной группе симметрии. Для определения ее символа нужно перечислить все элементы симметрии молекулы и установить, к какому типу групп относится их совокупность.

§ 4.3. Теория представлений

Операции симметрии, имеющие дело со свойствами конфигураций точек (т.е. геометрических фигур), очень неудобны для математического описания. Всю мощь математики позволяет использовать в теории симметрии гениальная идея немецкого математика Фробениуса о представлениях групп. Идея представления заключается в том, что вместо рассмотрения группы симметрии конфигураций вводят другую, эквивалентную (изоморфную) ей группу, элементами которой являются более удобные для математического описания объекты. Такими элементами удобно выбрать операторы, действующие в некотором линейном пространстве. Таким образом, представлением группы называется взаимно однозначное соответствие, сопоставляющее каждому элементу G группы оператор $T(G)$ некоторого линейного пространства L, причем такое, что произведению элементов группы отвечает произведение операторов

$$T(G_1 G_2) = T(G_1)\,T(G_2).$$

Говорят также, что совокупность операторов $T(G)$ задает представление нашей группы. Размерность пространства L называется размерностью представления, а функции, на которые действуют операторы, – базисом представления. Применение теории групп в физике полностью исчерпывается теорией представлений. Это связано с тем, что представления возникают "сами собой" при математическом описании физических задач, обладающих симметрией.

Рассмотрим, как возникают представления точечных групп при описании симметрии молекул. Пусть $\{q_i\}$ – совокупность $3N$ смещений ядер молекулы от положений равновесия. Совершим над конфигурацией молекулы операцию симметрии G. В результате получим конфигурацию, в которой ядра по-другому смещены от положений равновесия, т.е. получим новую совокупность $\{q_i'\}$. Новые и старые смещения связаны линейным преобразованием

$$\{q_i'\} = T(G)\{q_i\}.$$

Совокупность линейных преобразований $T(G)$, соответствующих всем операциям группы симметрии молекулы, образует группу, изоморфную группе симметрии конфигурации молекулы и осуществляющую представление этой группы. Координаты смещений $\{q_i\}$ образуют базис этого представления, которое называют механическим представлением (Любарский, стр.96). Размерность механического представления равна $3N$. Разумеется, механическое представление не является единственным представлением группы симметрии молекулы. Рассмотрим, например, совокупность $3N-6$ независимых координат, полно описывающих колебательное состояние молекулы. При операциях симметрии они линейно преобразуются друг через друга, и поэтому являются базисом другого так называемого колебательного представления, имеющего размерность $3N-6$ (Любарский, § 34).

Решающим понятием в теории представлений является понятие неприводимого представления. Если окажется, что при всех преобразованиях группы некоторые координаты базиса преобразуются только друг через друга (образуют, как говорят, инвариантное подпространство полного пространства L), то данное представление приводимо. Из такого определения следует, что матрицы операторов приводимого представления (при подходящем выборе системы координат) имеют квазидиагональный вид

$$T(G) = \begin{pmatrix} \blacksquare & & & 0 \\ & \blacksquare & & \\ & & \blacksquare & \\ 0 & & & \blacksquare \end{pmatrix}$$

Если же, напротив, в представлении невозможно выделить инвариантное подпространство (т.е., иными словами, невозможно никаким линейным преобразованием базиса диагонализовать матрицы), то представление называется неприводимым.

Колебательное представление, построенное на базисе из произвольных $3N-6-n$ колебательных координат, является, вообще говоря, приводимым. Можно всегда осуществить разложение этого представления на неприводимые. Для этого нужно перейти линейным преобразованием к новому базису такому, чтобы в нем матрицы всех операторов $T(G)$ причяли максимально диагональную форму. Тогда каждая подматрица оператора $T(G)$ будет описывать некоторое неприводимое представление размерности f_α. При этом может случиться, что несколько разных совокупностей координат преобразуются друг через друга по одному и тому же неприводимому представлению (посредством матрицы одного и того же вида). Тогда говорят, что данное неприводимое представление содержится в исходном приводимом несколько раз.

Значение неприводимых представлений определяется тем, что для каждой группы симметрии число и размерность различных типов неприводимых представлений вполне определены. Вот их основные свойства.

I) Число различных неприводимых представлений равно числу классов m группы.

2) Размерности неприводимых представлений f_α удовлетворяют равенству $\sum_{\alpha=1}^{m} f_\alpha^2 = g$ (g - порядок группы). Это равенство удовлетворяется однозначным образом. Поэтому, зная g и m, легко определить размерности неприводимых представлений данной группы. Например, для группы C_{3v} $g=6$, $m=3$: $6=1^2+1^2+2^2$, т.е. имеется два одномерных неприводимых представления и одно двумерное. Для группы T_d: $g=24$, $m=5$; $24=1^2+1^2+2^2+3^2+3^2$, т.е. имеются два одномерных, одно двумерное и два трехмерных неприводимых представления. Если $m=g$ (группа абелева), то размерности всех неприводимых представлений равны единице.

3) Разбиение приводимого представления на неприводимые однозначно.

4) Основное значение для колебательной спектроскопии имеет следующая теорема.

Разбиение колебательного представления на неприводимые представления осуществляют нормальные координаты.

Доказательство просто. Потенциальная энергия молекулы, выраженная через нормальные координаты Q_i, имеет вид (см. гл.I)

$$V=\frac{1}{2}\sum_\alpha \omega_\alpha^2 \sum_{i=1}^{f_\alpha} Q_{\alpha i}^2 .$$

Здесь учтено, что частоты некоторых нормальных колебаний могут быть одинаковыми (вырожденные или кратные частоты, f_α - кратность частоты). Выражение для энергии должно быть инвариантным относительно операций симметрии. Это означает, что преобразовываться друг через друга могут только нормальные координаты, относящиеся к данной собственной частоте ω_α, причем так, чтобы сумма квадратов $\sum_i Q_{\alpha i}^2$ оставалась неизменной. Таким образом, нормальные координаты, относящиеся к каждой собственной частоте, образуют представление, размерность которого равна кратности частоты f_α. Это представление является неприводимым, поскольку кратность частоты f_α нельзя уменьшить никаким преобразованием координат. В частности, нормальные координаты, описывающие невырожденные собственные частоты $(f_\alpha=1)$, преобразуются всегда по одномерному неприводимому представлению. Из этой теоремы следует, что число разных типов симметрии колебаний равно числу неприводимых представлений разного типа, содержащихся в полном колебательном представлении.

Таким образом, задача о классификации собственных колебаний по симметрии сводится к задаче о разложении колебательного представления на неприводимые. При этом одно и то же неприводимое представление может входить в полное представление несколько раз; это означает, что имеется несколько разных частот одинаковой кратности с колебаниями одинаковой симметрии.

Каждому типу симметрии колебания и, соответственно, каждому типу неприводимых представлений присвоен свой символ. Одномерные представления обозначаются буквами A и B. Буква A обозначает представление (или колебание), симметричное относительно главной оси симметрии, а буква B - антисимметричное относительно этой оси. Индексы I и 2 (A_1, B_1, B_2) указывают на симметрию или антисимметрию относительно других осей (кроме главной) или плоскости симметрии. При наличии центра симметрии колебания, симметричные относительно этого центра, снабжаются индексом g, а антисимметричные - индексом u. Буквы E и F обозначают дважды

и трижды вырожденные колебания, т.е. неприводимые представления размерности 2 и 3 (вместо буквы F иногда используется буква T). В частности, символ A_1 обозначает неприводимое представление, симметричное относительно всех операций симметрии, так называемое полностью симметричное или единичное представление.

§ 4.4. Теория характеров

Разбиение произвольного представления на неприводимые осуществляется при помощи теории характеров. Характером $\chi(G)$ представления $T(G)$ называется сумма диагональных элементов матрицы оператора $T(G)$: $\chi(G) = \sum_i T_{ii}(G)$. Ценность введения понятия характера определяется следующими их свойствами:

1) Характеры представления инвариантны относительно преобразования базиса.

2) Характеры одинаковы для всех операций одного и того же класса, т.е. они являются функциями классов, а не отдельных операций симметрии. Действительно, если $B = CAC^{-1}$, то

$$\chi(B) = \sum_i B_{ii} = \sum_{i,k,l} C_{ik} A_{kl} C^{-1}_{li} = \sum_{k,l} A_{kl} \underbrace{\sum_i C^{-1}_{li} C_{ik}}_{\delta_{lk}} = \sum_k A_{kk} = \chi(A).$$

3) Каждое неприводимое представление имеет определенные характеры. Эти характеры для всех групп раз и навсегда вычислены и суммированы в таблицах характеров, которые для всех точечных групп симметрии приведены в книгах по теории групп или по теории колебаний молекул. Например, для группы C_{3v} таблица характеров имеет вид

C_{3v}	E	$2C_3$	3σ
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

(Пояснения к таблице: «Тип симметрии неэквивалентных неприводимых представлений» — строки A_1, A_2, E; «число операций симметрии в классе» — множители 2, 3 в заголовке; «классы» — E, $2C_3$, 3σ; «значения характеров» — числа в таблице.)

Очевидно, что характеры тождественного преобразования E, которое описывается единичной матрицей, равны просто размерности неприводимых представлений $\chi_\alpha(E) = f_\alpha$.

4) Среди неприводимых представлений любой группы всегда имеется одно, осуществляемое одной функцией базиса, инвариантной относительно всех преобразований группы. Это одномерное представление называется единичным или полносимметричным и обозначается A_1.

Все его характеры равны +1: $\chi^{A_1}(G) = 1$.

5) Пусть неприводимое представление типа Γ^α входит в полное (приводимое) представление Γ a^α раз, т.е.

$$\Gamma = \sum_{\alpha=1}^{m} a^\alpha \Gamma^\alpha$$

(m - число классов в группе). Тогда для характера полного представления $\chi(G)$, очевидно, справедливо соотношение

$$\chi(G) = \sum_{\alpha=1}^{m} a^\alpha \chi^\alpha(G), \qquad (4.1)$$

где $\chi^\alpha(G)$ - характер неприводимого представления типа Γ^α.

6) Характеры неприводимых представлений обладают свойством ортогональности

$$\sum_G \chi^\alpha(G)\chi^\beta(G) = g\delta_{\alpha\beta}$$

или, если суммировать не по всем операциям группы, а по классам (C):

$$\sum_C g_C \chi^\alpha(C)\chi^\beta(C) = g\delta_{\alpha\beta}, \qquad (4.2)$$

где g_C - число элементов в классе C, g - порядок группы. Умножая соотношение (4.1) на $\chi^\beta(G)$ и суммируя по всем элементам группы, находим при помощи (4.2) основную формулу теории характеров

$$a^\beta = \frac{1}{g}\sum_G \chi(G)\chi^\beta(G) = \frac{1}{g}\sum_C g_C \chi(C)\chi^\beta(C). \qquad (4.3)$$

Эта формула позволяет узнать, сколько раз содержится данное неприводимое представление Γ^β в полном представлении, т.е. она осуществляет разбиение произвольного представления на неприводимые. Поскольку характеры неприводимых представлений известны, для конкретного осуществления разбиения на неприводимые представления необходимо знать только характеры полного приводимого представления $\chi(G)$.

Как показано в предыдущем параграфе, для классификации колебаний нужно разбить на неприводимые представления полное колебательное представление. Поэтому займемся сейчас определением характеров колебательного представления. Поскольку характеры не зависят от выбора базиса, используем наиболее удобный для расчета базис: декартовские координаты смещений ядер z_i от положений равновесия. В характер дают вклад только диагональные элементы мат-

рицы преобразования. Поэтому нужно учесть только те ядра, которые переходят сами в себя при данной операции симметрии, т.е. которые не затрагиваются этой операцией.

Рассмотрим сначала операцию поворота $C(\varphi)$ на угол φ вокруг оси z. Тогда координаты смещения ядра, расположенного в положении равновесия на оси симметрии, будут, как известно, преобразовываться по формулам

$$\left.\begin{aligned} x' &= x\cos\varphi - y\sin\varphi, \\ y' &= x\sin\varphi + y\cos\varphi, \\ z' &= z \end{aligned}\right\} \qquad (4.4)$$

Характер этого преобразования равен $1+2\cos\varphi$. Если в молекуле на оси симметрии расположено N_c ядер, то суммарный характер будет $N_c\,(1+2\cos\varphi)$. Однако определенный так характер представляет характер механического представления, построенного на базисе всех $3N$ смещений z_i. Для определения характера колебательного представления из него нужно вычесть характеры преобразований, индуцируемых поворотом $C(\varphi)$ в 3-мерном пространстве T координат центра тяжести молекулы и в 3-мерном пространстве Ω компонент вектора вращения молекулы как целого. Поскольку поступательное перемещение и вращение молекулы характеризуется некоторыми 3-мерными векторами, их компоненты будут преобразовываться также по закону (4.4). Поэтому $\chi\,(T+\Omega) = 2\,(1+2\cos\varphi)$. Таким образом, для характера поворота в полном колебательном представлении находим

$$\chi(C_\varphi) = (N_c-2)(1+2\cos\varphi). \qquad (4.5)$$

Характер тождественной операции E, которой соответствует единичная матрица преобразования, равен просто размерности колебательного представления, т.е.

$$\chi\,(E) = 3N-6. \qquad (4.6)$$

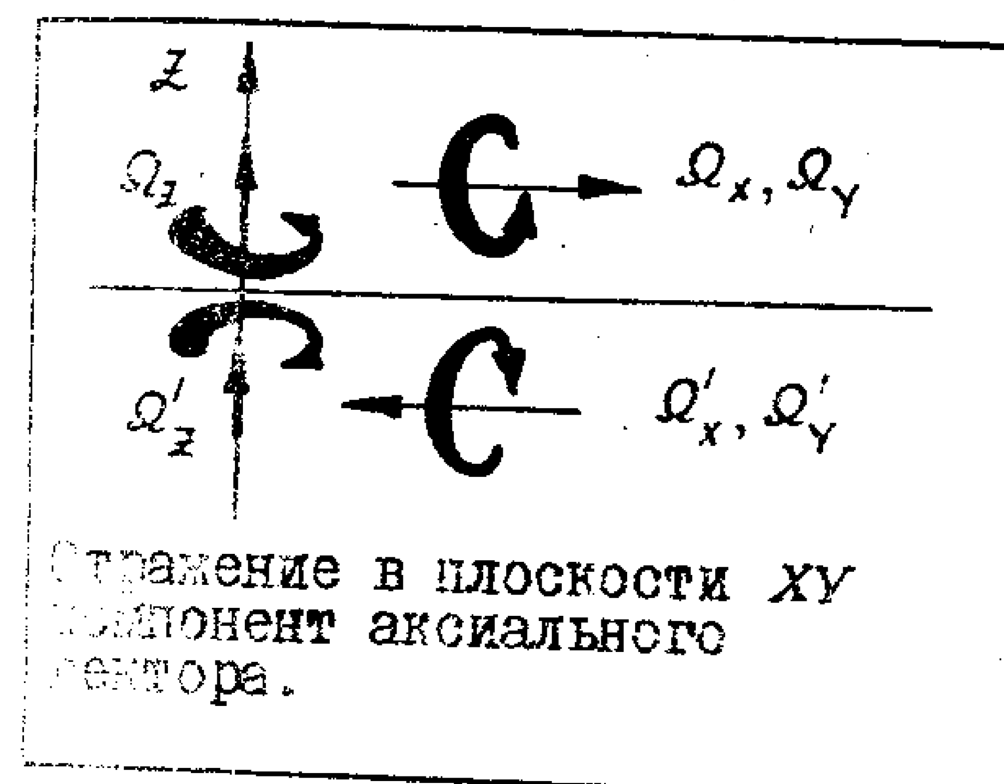
Эту же формулу можно получить из (4.5), полагая $\varphi=0$.

Рассмотрим теперь операцию зеркального поворота $S(\varphi)$, которая равна по определению произведению обычного поворота $C(\varphi)$ на отражение в плоскости σ_{xy}. Поэтому компоненты смещений ядра, не затрагиваемого зеркальным поворотом, будут преобразовываться по закону

$$\left.\begin{aligned} x' &= x\cos\varphi - y\sin\varphi, \\ y' &= x\sin\varphi + y\cos\varphi, \\ z' &= -z. \end{aligned}\right\} \qquad (4.7)$$

Значит, характер механического представления будет $N_S(-1+2\cos\varphi)$,

где N_S – число ядер, не затрагиваемых операцией $S(\varphi)$ (оно может быть либо 0, либо I). Поступательное смещение описывается полярным вектором, преобразующимся по закону (4.7). Поэтому $\chi(T) = -1+2\cos\varphi$. Вращение, однако, описывается аксиальным вектором, преобразующимся как буравчик. Этот вектор $\vec{\Omega}$ при обычных поворотах $C(\varphi)$ ведет себя как обычный, полярный вектор, т.е. подчиняется (4.4), но при отражении от плоскости XY компоненты Ω_x и Ω_y, компланарные плоскости XY, меняют знак, а компонента Ω_z не меняет знак (см. рисунок). Поэтому аксиальный вектор при операции $S(\varphi)$ преобразуется по закону



Отражение в плоскости XY компонент аксиального вектора.

$$\begin{aligned} \Omega'_x &= -\Omega_x\cos\varphi + \Omega_y\sin\varphi, \\ \Omega'_y &= -\Omega_x\sin\varphi - \Omega_y\cos\varphi, \\ \Omega'_z &= \Omega_z, \end{aligned}$$

откуда следует $\chi(\Omega) = 1-2\cos\varphi$. Значит, $\chi(T)+\chi(\Omega)=0$, и характер колебательного представления совпадает с характером механического представления, т.е.

$$\chi\,(S_\varphi) = N_S\,(-1+2\cos\varphi). \qquad (4.8)$$

Отсюда для характера операции отражения в плоскости $(\varphi=0)$ получаем

$$\chi(\sigma) = N_\sigma, \qquad (4.9)$$

где N_σ – число ядер, лежащих в плоскости симметрии. Этот результат можно получить и без формул, заметив, что при отражении в плоскости две координаты вектора не меняют знака, а одна изменяет.

Характер операции инверсии получаем из (4.8), полагая $\varphi=180^\circ$:

$$\chi(i) = -3N_i. \qquad (4.10)$$

N_i – число атомов, расположенных в центре инверсии (N_i равно либо 0, либо I).

Итак, формулы (4.5), (4.6), (4.8) – (4.10) решают задачу о нахождении характеров полного колебательного представления. Зная эти характеры, по основной формуле теории характеров (4.3) мы можем найти число различных неприводимых представлений, содержащихся в полном представлении. Тем самым решается задача о классификации собственных колебаний молекулы, ибо каждому неприводимому

представлению, как мы знаем, соответствует нормальное колебание соответствующей симметрии. Замечательно, что решение задачи о разложении на неприводимые представления (или о классификации колебаний) получается без фактического приведения матриц полного представления к квазидиагональной форме и без необходимости вычисления нормальных координат. В этом проявляется мощь теории групп.

Проиллюстрируем найденные рецепты несколькими примерами.

I) Молекула воды. Группа C_{2v}. Из руководств по теории групп переписываем таблицу характеров и по формулам (4.5), (4.6), (4.9) вычисляем характеры полного колебательного представления.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'
A_1	I	I	I	I
A_2	I	I	–I	–I
B_1	I	–I	I	–I
B_2	I	–I	–I	I
$\chi(G)$	3	I	3	I

← Характеры полного колебательного представления

Отсюда по формуле (4.3) находим

$$a^{A_1} = 1/4\,(3\cdot1 + 1\cdot1 + 3\cdot1 + 1\cdot1) = 2$$

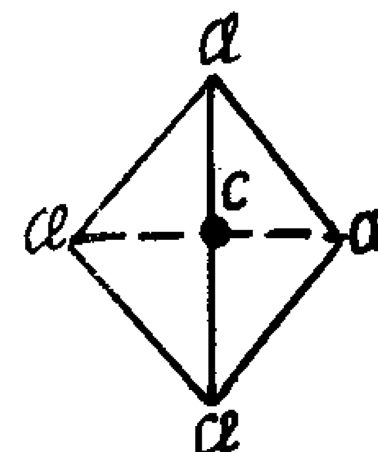
$$a^{A_2} = 1/4\,(3\cdot1 + 1\cdot1 - 3\cdot1 - 1\cdot1) = 0$$

$$a^{B_1} = 1/4\,(3\cdot1 - 1\cdot1 + 3\cdot1 - 1\cdot1) = 1$$

$$a^{B_2} = 1/4\,(3\cdot1 - 1\cdot1 - 3\cdot1 + 1\cdot1) = 0.$$

Таким образом, $\Gamma = 2A_1 + B_1$, т.е. имеются два полносимметричных колебания A_1 и одно антисимметричное относительно оси B_1. Такая классификация, конечно, полностью совпадает с полученной динамически путем расчета формы колебаний (см. § I.2). Собственные частоты, обозначенные в § I.2 через ω_1 и ω_2, относятся, очевидно, к классу A_1, а частота ω_3 – к классу B_1.

2) Молекула CCl_4. Группа T_d.



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	6σ	$6S_4$
A_1	I	I	I	I	I
A_2	I	I	I	–I	–I
E	2	–I	2	0	0
F_1	3	0	–I	–I	I
F_2	3	0	–I	I	–I
$\chi(G)$	9	0	I	3	–I

$g = 24$

Полное представление

$$a^{A_1} = 1/24\,(1\cdot9\cdot1 + 0 + 3\cdot1\cdot1 + 6\cdot3\cdot1 - 6\cdot1\cdot1) = 1$$

$$a^{A_2} = 1/24\,(1\cdot9\cdot1 + 0 + 3\cdot1\cdot1 - 6\cdot3\cdot1 + 6\cdot1\cdot1) = 0$$

$$a^{E} = 1/24\,(1\cdot9\cdot2 + 0 + 3\cdot1\cdot2 + 0 + 0) = 1$$

$$a^{F_1} = 1/24\,(1\cdot9\cdot3 + 0 - 3\cdot1\cdot1 - 6\cdot3\cdot1 - 6\cdot1\cdot1) = 0$$

$$a^{F_2} = 1/24\,(1\cdot9\cdot3 + 0 - 3\cdot1\cdot1 + 6\cdot3\cdot1 + 6\cdot1\cdot1) = 2.$$

Таким образом, $\Gamma = A_1 + E + 2F_2$, т.е. вследствие вырождения девяти колебательным степеням свободы соответствуют всего 4 разных собственных частоты.

§ 4.5. Правила отбора для интенсивностей линий ИК-поглощения и комбинационного рассеяния

После того, как мы научились описывать свойства симметрии нормальных колебаний (относя их к определенным неприводимым представлениям), можно возвратиться к проблеме правил отбора для интенсивностей. В § 4.I было установлено, что правила отбора связаны с инвариантностью матричных элементов дипольного момента и поляризуемости относительно операций симметрии. Именно колебание будет разрешено в ИК-спектре поглощения или в спектре комбинационного рассеяния, если матричные элементы

$$\int u_0 \vec{M} u_v \, dq \qquad \text{или} \qquad \int u_0 \alpha_{ik} u_v \, dq$$

будут инвариантны относительно всех операций симметрии группы, к которой принадлежит молекула. На языке теории групп инвариантность матричного элемента относительно всех операций симметрии группы означает, что он преобразуется по полностью симметричному неприво-

димому представлению A_1. Следовательно, для вывода правил отбора нужно установить, содержит ли представление, по которому преобразуется матричный элемент, полностью симметричное неприводимое представление A_1. Если содержит, то линия будет разрешена в спектре, если нет, то запрещена.

Будем для простоты считать, что переходы происходят с основного колебательного уровня u_0. В квантовых системах основное состояние всегда является "наиболее симметричным", т.е. его волновая функция принадлежит к представлению A_1. Значит симметрия матричных элементов определяется симметрией произведения $\tilde{M} u_\sigma$ или $\alpha_{ik} u_\sigma$. Рассмотрим переход, соответствующий основному тону. Тогда волновая функция возбужденного состояния u_σ преобразуется по неприводимому представлению Γ^σ, к которому относится рассматриваемое нормальное колебание. Три компоненты вектора дипольного момента и шесть компонент тензора поляризуемости осуществляют некоторые представления группы симметрии молекулы, которые называются векторным и тензорным представлениями. Эти представления, вообще говоря, приводимы, и их разложение на неприводимые представления Γ^α пусть имеет вид $\sum_\alpha b^\alpha \Gamma^\alpha$. Произведение $\tilde{M} u_\sigma$ (или $\alpha_{ik} u_\sigma$ будет преобразовываться по представлению, которое, как говорят, является прямым произведением представления Γ^σ с векторным (или тензорным) представлением. Характер этого общего представления будет равен произведению характеров двух перемножаемых представлений

$$\chi_{общ} = \chi^\sigma \sum_\alpha b^\alpha \chi^\alpha .$$

Для установления инвариантности матричных элементов мы должны узнать, содержит ли это представление полносимметричное неприводимое представление A_1. Ответ на этот вопрос находится стандартным методом: применением формулы (4.3). Тогда в общем представлении, по которому преобразуется матричный элемент, единичное представление A_1 будет содержаться

$$a^{A_1} = \frac{1}{g}\sum_G 1\cdot\chi_{общ} = \frac{1}{g}\sum_G 1\cdot\chi^\sigma(G)\sum_\alpha \chi^\alpha(G)\, b^\alpha$$

раз. Пользуясь соотношением ортогональности (4.2), отсюда получаем

$$a^{A_1} = \sum_\alpha b^\alpha \underbrace{\frac{1}{g}\sum_G \chi^\sigma(G)\chi^\alpha(G)}_{\delta_{\sigma\alpha}} = b^\sigma .$$

Этот результат означает, что матричный элемент инвариантен лишь

тогда, когда векторное (или тензорное) представление содержит то неприводимое представление, по которому преобразуется нормальное колебание ($b^\sigma \neq 0$). Или, иными словами, для инвариантности матричных элементов необходимо, чтобы волновая функция преобразовывалась по одному из типов симметрии, на которые разлагается векторное (или тензорное) представление. Обобщая этот результат, мы приходим к общей формулировке правил отбора:

> Линия разрешена в ИК-спектре поглощения (или спектре комбинационного рассеяния), если представление, по которому преобразуется волновая функция возбужденного состояния, и векторное (или тензорное) представление содержат по крайней мере одно одинаковое неприводимое представление.

Для применения этого общего правила нужно разложить векторное и тензорное представления на неприводимые представления, а для этого нужно знать их характеры.

Характеры векторного представления, по-существу, уже найдены в § 4.4 – это характеры преобразования для одного вектора смещения. Поэтому сразу можно написать

$$\left.\begin{aligned} \chi(C_\varphi) &= 1+2\cos\varphi, \\ \chi(S_\varphi) &= -1+2\cos\varphi, \\ \chi(\sigma) &= 1, \\ \chi(i) &= -3, \\ \chi(E) &= 3. \end{aligned}\right\} \qquad (4.11)$$

Характеры тензорного представления можно вычислить прямым подсчетом. Тензор, как мы знаем (гл.3), преобразуется как произведение векторов. Поэтому, используя преобразование вектора при повороте (4.4), получим легко соответствующее преобразование для тензора.

$$\begin{aligned} \alpha'_{xx} (\sim r'_x) &= \alpha_{xx}\cos^2\varphi - 2\alpha_{xy}\sin\varphi\cos\varphi + \alpha_{yy}\sin^2\varphi, \\ \alpha'_{yy} &= \alpha_{xx}\sin^2\varphi + \alpha_{yy}\cos^2\varphi + 2\alpha_{xy}\sin\varphi\cos\varphi, \\ \alpha'_{zz} &= \alpha_{zz}, \\ \alpha'_{xy} &= \alpha_{xx}\sin\varphi\cos\varphi - \alpha_{yy}\sin\varphi\cos\varphi + \alpha_{xy}\cos^2\varphi - \alpha_{xy}\sin^2\varphi, \\ \alpha'_{xz} &= \alpha_{xz}\cos\varphi - \alpha_{yz}\sin\varphi, \\ \alpha'_{yz} &= \alpha_{xz}\sin\varphi + \alpha_{yz}\cos\varphi. \end{aligned}$$

Следовательно, характер операции поворота будет

$$\chi(C_\varphi) = \cos^2\varphi + \cos^2\varphi + 1 + \cos^2\varphi - \sin^2\varphi + \cos\varphi + \cos\varphi =$$
$$= 2\cos\varphi + 4\cos^2\varphi = 2\cos\varphi(1+2\cos\varphi).$$

Аналогичным образом можно найти и характер для зеркального поворота. Для остальных операций подсчеты более просты. Например, при отражении в плоскости XY меняет знак только компонента вектора M_z и, значит, только две компоненты тензора α_{xz} и α_{yz}. Поэтому $\chi(\sigma) = +4-2 = 2$. В результате получаем

$$\left.\begin{aligned} \chi(C_\varphi) &= 2\cos\varphi(1+2\cos\varphi), \\ \chi(S_\varphi) &= 2\cos\varphi(-1+2\cos\varphi), \\ \chi(\sigma) &= 2, \\ \chi(i) &= 6, \\ \chi(E) &= 6. \end{aligned}\right\} \qquad (4.12)$$

Рассмотрим для иллюстрации несколько примеров. Для группы C_{2v} применение формул (4.11) и (4.12) дает следующие характеры векторного и тензорного представлений:

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
M	3	-1	1	1	$A_1+B_1+B_2$
α_{ik}	6	2	2	2	$3A_1+A_2+B_1+B_2$

Здесь же показано разложение этих представлений на неприводимые, сделанное при помощи формулы (4.3). Из таблицы и основного правила отбора следует, что в комбинационном рассеянии активны все типы симметрии группы C_{2v}, а в ИК-поглощении колебания типа A_2 неактивны. В частности, для молекулы H_2O, которая относится к группе C_{2v} и имеет, как мы видели в § 4.4, колебания типа $2A_1+B_1$, все три колебания оказываются активными как в ИК-поглощении, так и в КР.

Для группы T_d получаем

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	6σ	$6S_4$	
M	3	0	-1	1	-1	F_2
α_{ik}	6	0	2	2	0	A_1+E+F_2

Таким образом, в ИК-поглощении активны только колебания, относящиеся к симметрии F_2, а в КР – колебания симметрии A_1, E и F_2. В частности, для молекулы CCl_4, классификация колебаний которой задается формулой A_1+E+2F_2, в КР будут проявляться все четыре линии, а в ИК-спектре – только две (типа F_2).

Все предыдущие рассуждения относились к основным тонам. Для обертонов и составных тонов основное правило отбора, сформулированное на стр.73, остается в силе, и в уточнении нуждается лишь тип симметрии, по которому преобразуется волновая функция возбужденного колебательного состояния. Волновая функция составного тона, соответствующего частоте $\omega_i+\omega_k$, является произведением волновых функций двух собственных осцилляторов молекулы (см. § 1.3): $u_v = u_{\omega_i} u_{\omega_k}$. Поэтому представление, по которому она преобразуется, является прямым произведением неприводимых представлений, которыми описываются эти два осциллятора, и значит характер составного тона равен произведению характеров этих неприводимых представлений

$$\chi_{\omega_i+\omega_k} = \chi_{\omega_i}\chi_{\omega_k}.$$

Вообще говоря, представление составного тона является приводимым. Так, для составного тона двух колебаний типа F_2 молекулы CCl_4 имеем

G	E	C_3	C_2	σ	S_4	Представление составного тона
$\chi^{F_2}(G)$	3	0	-1	1	-1	
$\chi^{F_2}(G)\chi^{F_2}(G)$	9	0	1	1	1	$A_1+E+F_1+F_2$

Для первых обертонов (с частотой $\sim 2\omega_i$) предыдущие рассуждения несколько изменятся, поскольку базис представления будет строиться из произведения одинаковых волновых функций. Результирующее представление называется в этом случае симметризованным произведением исходного представления. Его характер обозначается $[\chi^2]$ и вычисляется по формуле

$$[\chi^2](G) = \frac{1}{2}\{[\chi(G)]^2 + \chi(G^2)\}. \qquad (4.13)$$

Здесь $\chi(G^2)$ есть характер операции, являющейся квадратом операции G. Его легко вычислить, пользуясь таблицей характеров группы. Так, для обертона колебания типа F_2 молекулы CCl_4 имеем

G	E	C_3	C_2	σ	S_4
$\chi^{F_2}(G)$	3	0	-1	1	-1
$[\chi^{F_2}(G)]^2$	9	0	1	1	1
G^2	E	C_3^2	E	E	C_2

$\chi^{F_2}(G^2)$	3 0 3 3 -1	
$[\chi^2_{F_2}](G)$	6 0 2 2 0	A_1+E+F_2

Таким образом, мы видим, что симметризованное произведение (A_1+E+F_2) неприводимого представления F_2 отличается от прямого произведения $(A_1+E+F_1+F_2)$ двух таких представлений.

На основе сформулированного на стр.73 общего правила отбора можно получить ряд более частных правил, например.

Колебания, относящиеся к полносимметричному классу A_1, всегда активны в спектре комбинационного рассеяния.

Это правило является следствием того, что из компонент тензора поляризуемости всегда можно составить комбинацию, преобразующуюся по представлению A_1. Такой комбинацией является след тензора $b=\alpha_{xx}+\alpha_{yy}+\alpha_{zz}$. Из линейной алгебры известно, что след матрицы инвариантен относительно линейных преобразований и, значит, относительно всех преобразований симметрии.

Первый обертон любого колебания активен в спектре комбинационного рассеяния независимо от того, активен основной тон или нет.

Это правило является следствием того, что в представлении, по которому преобразуется обертон, всегда ровно один раз содержится неприводимое представление A_1. Действительно,

$$a^{A_1}_{обертон}=\frac{1}{g}\sum_G 1\cdot\chi^{\sigma}\cdot\chi^{\sigma}=1:$$

Здесь мы воспользовались соотношением ортогональности (4.2) и не разложили полное представление обертона на симметризованное и антисимметризованное.

Комбинация активного в КР колебания с полносимметричным колебанием дает составной тон, активный в КР, а комбинация неактивного в КР колебания с колебанием типа A_1 неактивна в КР.

Правила отбора, возникающие при наличии в молекуле центра симметрии, мы рассмотрели уже в § 4.I.

С помощью теории групп легко находятся также правила для степени деполяризации линий комбинационного рассеяния - правила Плачека.

Для неполносимметричных колебаний степень деполяризации равна $6/7$.

Для полносимметричных колебаний молекул, относящихся к группам симметрии T_d и O_h, степень деполяризации равна нулю.

Для полносимметричных колебаний молекул с более низкой симметрией степень деполяризации лежит между 0 и 6/7.

Первое правило является следствием того, что матричный элемент следа, преобразующегося по представлению A_1, для колебания, не принадлежащего к типу A_1, всегда равен нулю

$$b_{00}=\int u_0^{A_1}\, b^{A_1}\, u_\sigma^{\neq A_1}\, dq\equiv 0.$$

Учитывая формулу Плачека (3.9)

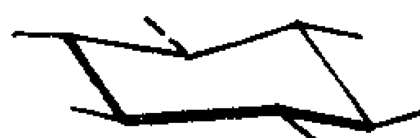
$$\rho=\frac{6g^2}{5b^2+7g^2},$$

получаем отсюда первое правило. Это правило позволяет экспериментатору с помощью КР легко разделить линии, относящиеся к полносимметричным колебаниям, от линий, принадлежащих несимметричным колебаниям.

Для полносимметричных колебаний матричный элемент следа отличен от нуля. Если молекула относится к группам симметрии, имеющим больше двух осей C_3 (а таких групп две: T_d и O_h), то в положении равновесия эллипсоид поляризуемости не может не быть сферой. Полносимметричные колебания не меняют симметрию молекулы. Значит эллипсоид и при колебаниях типа A_1 остается сферой, т.е. матричный элемент анизотропии тензора поляризуемости равен нулю $(g=0)$. Подставляя этот результат в формулу Плачека, получим второе правило.

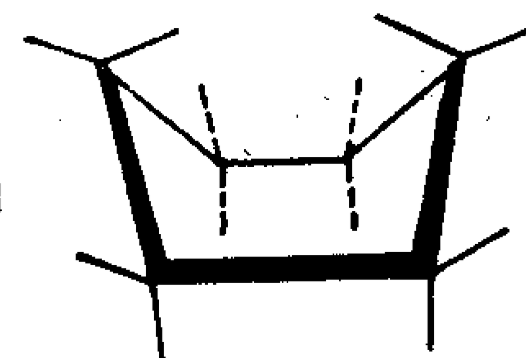
Если же молекула не относится к группам T_d и O_h, то для колебаний типа A_1 $b\neq 0$, $g\neq 0$, и значит $0<\rho<6/7$ (третье правило Плачека).

Изложенные способы классификации колебаний и правила отбора являются мощным методом определения структуры молекул по колебательным спектрам. Зачастую выбрать между двумя допустимыми структурами позволяет простой подсчет числа различных колебательных частот. Так, молекула циклогексана (C_6H_{12}) может иметь конфигурацию "кресла" и "ванны".



кресло

ванна



Первая относится к группе $\mathcal{D}_{3d}$ и характеризуется 32 колебательными частотами, а вторая – к группе C_{2v} и имеет 48 частот. Экспериментальные спектры циклогексана содержат мало линий и не могут быть описаны симметрией C_{2v}

Еще большие возможности дает применение правил отбора. Они дают большую информацию, поскольку для ИК-спектров и спектров КР они не одинаковы. В таблице приведены вычисленные при помощи теории групп характеристики колебательных спектров для различных возможных конфигураций молекулы бензола. Их различие, даже для структур, относящихся к одинаковой группе симметрии ($\mathcal{D}_{3h}$), весьма впечатляюще. Ясно, что такие большие различия в правилах отбора для разных структур позволяют однозначно установить истинную структуру. Наблюдаемый колебательный спектр бензола совместим только с симметрией $\mathcal{D}_{6h}$.

Большую пользу для определения структуры молекулы приносит правило альтернативного запрета (§ 4.I). Если в ИК-спектре и спектре КР не наблюдается одинаковых частот, то это означает, что молекула обладает центром симметрии.

Правила отбора для различных структур молекулы бензола

		структура Дьюара	структура Ладенбурга		
Группа симметрии	$\mathcal{D}_{6h}$	$\mathcal{D}_{3h}$	$\mathcal{D}_{3h}$	$\mathcal{D}_{3d}$	C_{6v}
Число колебаний, активных в КР	7	I4	I4	9	I3
Среди них – принадлежащих к типу A_1	2	4	4	4	3
Число колебаний, активных в ИК-спектре	4	I0	8	8	7
Число неактивных ни в КР, ни в ИК колебаний	9	3	3	3	7
Число частот, общих для ИК и КР спектров	0	7	5	0	7

Глава 5

РАСЧЕТ ЧАСТОТ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ

Как мы уже упоминали (гл.I), задача определения колебательных частот может решаться на основе классической механики, т.е. она сводится к решению системы уравнений Ньютона. Казалось бы, трудности этой задачи заключаются исключительно в большом числе уравнений. Хотя такая трудность, конечно, существует, она становится непринципиальной с применением электронных вычислительных машин. Основная проблема здесь лежит в другом. Для расчета частот на ЭВМ необходимо знать численное значение ряда параметров молекулы, и, в частности, матрицу потенциальной энергии. Однако в настоящее время ее элементы удается вычислить с удовлетворительной точностью только для простейших молекул.*) Для сложных молекул силовые постоянные заранее, как правило, неизвестны, и их можно определить только из опыта по значениям собственных частот. Поэтому существующие расчеты колебательных частот являются полуэмпирическими: часть параметров берется из опыта, а не рассчитывается. Для успеха таких расчетов их нужно проводить по такой методике, которая обеспечила бы наиболее простую связь между элементами матрицы потенциальной энергии и собственными частотами. Такое требование приводит с неизбежностью к тому, что расчет становится приближенным. При этом первостепенное значение приобретает выбор наиболее эффективного нулевого приближения, т.е. по-существу наиболее удобной для расчетов исходной системы колебательных координат.

В данной главе изложен метод расчета колебательных частот молекул, нашедший наибольшее распространение в практике. Излагается

*) Современное состояние проблемы расчета силовых постоянных методами квантовой химии освещено в обзоре [I] .

только физическое содержание метода, а не конкретные расчетные приемы. Их можно найти в монографиях Волькенштейна, Ельяшевича и Степанова и Грибова (1965). Большая сводка результатов расчетов колебательных частот молекул содержится в книге Свердлова, Ковнера и Крайнова.

§ 5.I. Вековое уравнение

Декартовские координаты x_i смещений ядер относительно положения равновесия не являются наиболее удобными для проведения расчетов. Они не отражают специфику силового поля молекулы, поскольку игнорируют такой важный факт, что определенные атомы образуют валентные связи. Единственным преимуществом координат x_i является то, что в их терминах тривиально записывается кинетическая энергия

$$T = 1/2 \sum_i m_i \dot{x}_i^2 , \qquad (i = 1, \ldots, 3N). \qquad (5.I)$$

С этой точки зрения гораздо более удобны так называемые естественные координаты q_i, которые описывают изменения при колебаниях (относительно положения равновесия) длин связей или валентных углов. Будем в дальнейшем считать, что естественные координаты представляют собой независимую совокупность колебательных координат. Поэтому их число $3N-6$.

Запишем уравнения движения в естественных координатах. Декартовые координаты связаны с естественными линейным преобразованием

$$x_i = \sum_{k=1}^{3N-6} B'_{ik} q_k \qquad (i = 1, \ldots, 3N) \qquad (5.2)$$

или в матричной форме,

$$x = B'q . \qquad (5.3)$$

Заметим, что B' – прямоугольная матрица, имеющая $3N$ строк и $(3N-6)$ столбцов. Подставляя (5.2) в (5.I), получаем

$$T = 1/2 \sum_{i,l,s} m_i B'_{il} \dot{q}_l B'_{is} \dot{q}_s = 1/2 \sum_{l,s} G^{-1}_{ls} \dot{q}_l \dot{q}_s , \qquad (5.4)$$

причем матрица G^{-1} определяется соотношением

$$G^{-1}_{ls} = \sum_i m_i B'_{il} B'_{is} = \sum_i \tilde{B}'_{li} m_i B'_{is} \qquad (5.5)$$

или

$$G^{-1} = \tilde{B}' m B'. \qquad (5.6)$$

Здесь тильда означает операцию транспонирования ($\tilde{B}_{ik} \equiv B_{ki}$), а под m понимается диагональная матрица, составленная из масс атомов. Матрица G^{-1} (которая, как легко видеть, симметрична) задает кинетическую энергию в представлении по естественным координатам.*)

В гармоническом приближении, которое достаточно для большинства задач, потенциальная энергия выражается в естественных координатах посредством квадратичной формы

$$V = 1/2 \sum_{i,k} \mathcal{F}_{ik} q_i q_k . \qquad (5.7)$$

Величины $\mathcal{F}_{ik} = \mathcal{F}_{ki}$ называются силовыми постоянными молекулы.

Уравнение колебательного движения можно получить из уравнений Лагранжа $\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0$. Подставляя сюда (5.4) и (5.7), получим

$$\sum_k (G^{-1}_{ik} \ddot{q}_k + \mathcal{F}_{ik} q_k) = 0. \qquad (5.8)$$

Решение этой системы можно искать в виде

$$q_k = A_k e^{i\omega t}.$$

Тогда

$$\sum_{k=1}^{3N-6} (\mathcal{F}_{ik} - \omega^2 G^{-1}_{ik}) A_k = 0 , \qquad i = 1, \ldots, 3N-6 . \qquad (5.9)$$

Эта однородная система имеет решение, если ее определитель равен нулю

$$|\mathcal{F}_{ik} - \omega^2 G^{-1}_{ik}| = 0. \qquad (5.I0)$$

Вековое уравнение (5.I0) представляет собой алгебраическое уравнение $(3N-6)$-ой степени относительно ω^2, и его решение дает $3N-6$ значений собственных частот ω_l.

Общее решение можно записать в виде

$$q_k = \sum_{l=1}^{3N-6} A_{kl} e^{i\omega_l t} .$$

---

*) В представлении по декартовым координатам квадратичная форма кинетической энергии описывается матрицей m. Поэтому можно писать $T_x = m$, $T_q = G^{-1}$. Соотношение (5.6) доказывает лемму: если координаты преобразуются по закону (5.3), то матрицы квадратичных форм преобразуются по закону

$$T_q = \tilde{B}' T_x B' . \qquad (5.6')$$

Но элементарное колебание с собственной частотой ω_ℓ задает, как мы уже упоминали, нормальную координату Q_ℓ. Поэтому можно записать

$$q_k = \sum_{\ell=1}^{3N-6} n_\ell A_{k\ell} Q_\ell \equiv \sum_{\ell=1}^{3N-6} L_{k\ell} Q_\ell . \qquad (5.11)$$

Коэффициенты пропорциональности n_ℓ можно найти из условия, что потенциальная энергия в нормальных координатах имеет вид $V = \frac{1}{2}\sum_\ell \omega_\ell^2 Q_\ell^2$:

$$2V = \sum_{i,k} \mathcal{F}_{ik} q_i q_k = \sum \mathcal{F}_{ik} n_\ell A_{i\ell} Q_\ell n_m A_{km} Q_m = \sum_\ell \omega_\ell^2 Q_\ell^2 .$$

Отсюда

$$n_\ell^2 = \frac{\omega_\ell^2}{\sum_{i,k}' \mathcal{F}_{ik} A_{i\ell} A_{k\ell}} . \qquad (5.12)$$

Таким образом, процедура вычисления матрицы L заключается в следующем. При решении системы (5.9) или (5.14) находим $A_{k\ell}$ с точностью до постоянного множителя. При произвольно фиксированном этом множителе по формуле (5.12) определяем нормировочные постоянные n_ℓ. Тогда $L_{k\ell} = n_\ell A_{k\ell}$.

Соотношение (5.11) задает линейный закон преобразования от нормальных координат к естественным

$$q = LQ. \qquad (5.13)$$

С другой стороны, коэффициенты этого преобразования $L_{k\ell}$ задают форму колебания. Действительно, при фиксированном ℓ (заданной собственной частоте и нормальной координате) элементы $L_{k\ell}$ определяют величину координаты q_k при данном нормальном колебании. Таким образом, форма ℓ-ого колебания задается ℓ-тым столбцом матрицы $L_{k\ell}$, которая в знак этого называется матрицей формы колебаний.

Вековое уравнение в виде (5.10) неудобно, поскольку искомая частота входит как в диагональные, так и в недиагональные элементы. Это несовершенство легко устранить. Умножим (5.9) слева на матрицу G, обратную к G^{-1} $(\sum_i G_{ji} G^{-1}_{ik} = \delta_{jk})$. Тогда вместо (5.9) получим

$$\sum_k \Big(\sum_i G_{ji} \mathcal{F}_{ik} - \omega_\ell^2 \delta_{jk} \Big) A_{k\ell} = 0 \qquad (5.14)$$

и вековое уравнение в виде

$$|G\mathcal{F} - \lambda E| = 0, \qquad (5.15)$$

где E – единичная матрица, а $\lambda \equiv \omega^2$. Введение в вековое уравнение матрицы G вместо G^{-1}, помимо упрощения, связанного с тем, что частота входит только в диагональные элементы, имеет и другое преимущество. Оказывается, что матрица G вычисляется значительно проще, чем матрица G^{-1}.

§ 5.2. Вычисление матрицы кинематических коэффициентов

Приступим к вычислению матрицы G (матрицы кинематических коэффициентов). В принципе ее можно получить, обратив равенство (5.6). Однако такую операцию проделать непросто, поскольку матрица B' прямоугольная, и понятие обратной к ней матрицы не вполне определено. Например, можно ввести преобразование, обратное к (5.3):

$$q = Bx. \qquad (5.16)$$

Прямоугольная матрица B в каком-то смысле обратна матрице B'. Как мы увидим дальше, действительно,

$$BB' = E.$$

Однако это произведение некоммутативно, и $B'B \neq E$.

Чтобы избежать трудностей с операциями над прямоугольными матрицами, дополним их до квадратных. Для этого присоединим к $3N-6$ естественным координатам q еще 6, описывающих поступательное движение и вращение молекулы как целого. Тогда связь между этими расширенными естественными координатами и декартовыми координатами будет задаваться квадратными матрицами. Всем матрицам, определенным на новых координатах, будем приписывать индекс $\vartheta\tau$, тогда как старые матрицы будем снабжать индексом ϑ. Из определения матрицы B_ϑ равенством (5.16) следует, что в расширенной матрице $B_{\vartheta\tau}$ будут дополнительно присутствовать шесть строк; так что эта матрица имеет следующий блочный вид:

$$B_{\vartheta\tau} = \begin{bmatrix} B_\vartheta \\ B_\tau \end{bmatrix} .$$

Аналогично, из (5.3) следует, что расширенная матрица $B'_{\vartheta\tau}$ содержит шесть новых столбцов

$$B'_{\vartheta\tau} = (B'_\vartheta , B'_\tau) .$$

В соответствии с (5.6) определяем расширенную матрицу G^{-1}:

$$G^{-1}_{\vartheta r} = \tilde{B}'_{\vartheta r} m B'_{\vartheta r} = \begin{bmatrix} \tilde{B}'_\vartheta \\ \tilde{B}'_r \end{bmatrix} m (B'_\vartheta, B'_r) = \begin{pmatrix} \tilde{B}'_\vartheta m B'_\vartheta, & \tilde{B}'_\vartheta m B'_r \\ \tilde{B}'_r m B'_\vartheta, & \tilde{B}'_r m B'_r \end{pmatrix}$$

верхним левым блоком которой является старая матрица $G^{-1}_\vartheta = \tilde{B}'_\vartheta m B'_\vartheta$. Квадратные матрицы $B_{\vartheta r}$ и $B'_{\vartheta r}$ являются обратными в обычном смысле:

$$B_{\vartheta r} B'_{\vartheta r} = B'_{\vartheta r} B_{\vartheta r} = E .$$

Поэтому из $G^{-1}_{\vartheta r} = \tilde{B}'_{\vartheta r} m B'_{\vartheta r}$ умножением справа на $G_{\vartheta r}$ получим

$$E = \tilde{B}'_{\vartheta r} m B'_{\vartheta r} G_{\vartheta r} ,$$

отсюда умножением слева на $\tilde{B}_{\vartheta r}$ —

$$\tilde{B}_{\vartheta r} = m B'_{\vartheta r} G_{\vartheta r} ,$$

отсюда умножением слева на m^{-1} —

$$m^{-1} \tilde{B}_{\vartheta r} = B'_{\vartheta r} G_{\vartheta r} ,$$

и, наконец,

$$G_{\vartheta r} = B_{\vartheta r} m^{-1} \tilde{B}_{\vartheta r} .$$

Раскрывая вид этой матрицы

$$G_{\vartheta r} = \begin{bmatrix} B_\vartheta \\ B_r \end{bmatrix} m^{-1} (\tilde{B}_\vartheta \tilde{B}_r) = \begin{pmatrix} B_\vartheta m^{-1} \tilde{B}_\vartheta, & B_\vartheta m^{-1} \tilde{B}_r \\ B_r m^{-1} \tilde{B}_\vartheta, & B_r m^{-1} \tilde{B}_r \end{pmatrix},$$

видим, что ее левый верхний блок снова определен через старые переменные. Поэтому $G_\vartheta = B_\vartheta m^{-1} \tilde{B}_\vartheta$ или, опуская знак ϑ,

$$G = B m^{-1} \tilde{B} , \tag{5.17}$$

$$G_{ik} = \sum_{s=1}^{3N} \frac{1}{m_s} B_{is} B_{ks} \quad (i,k = 1, \dots, 3N-6) \tag{5.18}$$

Это основная формула для расчета матрицы G.

Возвратимся к свойствам матриц B и B'. Из соотношения

$$E = B_{\vartheta r} B'_{\vartheta r} = \begin{bmatrix} B_\vartheta \\ B_r \end{bmatrix} (B'_\vartheta, B'_r) = \begin{pmatrix} B_\vartheta B'_\vartheta, & B_\vartheta B'_r \\ B_r B'_\vartheta, & B_r B'_r \end{pmatrix}$$

следует, что выполняется равенство $B_\vartheta B'_\vartheta = E$ (так же, как и $B_r B'_r = E$). Напротив, матрица $B'_{\vartheta r} B_{\vartheta r}$, как легко видеть, не разбивается на блоки, и в каждом ее матричном элементе смешаны элементы матриц B_ϑ и B_r. Поэтому равенство $B'_\vartheta B_\vartheta = E$ уже несправедливо. Физический смысл несимметрии между матрицами B и B' легко понять. Матрица B задает переход (5.16) от декартовых смещений к естественным координатам. Когда мы конструируем из декартовых координат естественные колебательные координаты, мы автоматически учитываем законы сохранения импульса и момента импульса. Когда же

мы переходим от естественных координат к декартовым по (5.3), то эти законы сохранения нельзя сформулировать непосредственно в терминах естественных координат, которые не описывают движение молекулы как целого. Поэтому эти законы нужно учесть отдельно (см. Волькенштейн, Ельяшевич, Степанов, т.2, стр.119), что приводит к более сложной структуре матрицы B'. Поэтому матрицу B' сейчас непосредственно не вычисляют, а выражают ее через матрицу B. Умножая (5.17) справа на G^{-1}, получим

$$B m^{-1} \tilde{B} G^{-1} = E .$$

Поскольку матрица B', удовлетворяющая условию $BB' = E$, должна быть единственной, получаем отсюда

$$B' = m^{-1} \tilde{B} G^{-1}. \tag{5.19}$$

Законы сохранения здесь автоматически учтены.*)

Поскольку три декартовых координаты смещения атома группируются в вектор смещения, всегда можно записать

$$q_i = \sum_{k=1}^{3N} B_{ik} x_k = \sum_{\alpha=1}^{N} \vec{B}_{i\alpha} \vec{r}_\alpha , \tag{5.20}$$

где суммирование по индексу α идет по всем атомам молекулы. Тогда на основе (5.18) находим

$$G_{ik} = \sum_{\alpha=1}^{N} \mu_\alpha \vec{B}_{i\alpha} \vec{B}_{k\alpha} , \tag{5.21}$$

причем введено обозначение $\mu_\alpha = \frac{1}{m_\alpha}$. В такой записи элементы матрицы $\tilde{B}$ являются векторами. При конкретных расчетах нужно будет определить проекции этих элементов на некоторые декартовы оси, т.е. определить матрицы B_x, B_y, B_z.

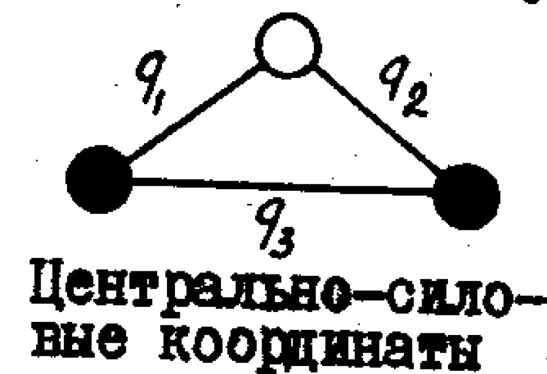
Из формулы (5.21) видно, что отличными от нуля будут только те элементы матрицы G, которые соответствуют парам естественных координат, имеющим общий атом. Это свойство матрицы G чрезвычайно упрощает ее вычисление. Матричные элементы G_{ik} для любых возможных пар естественных координат можно вычислить заранее. Эти результаты суммированы в специальных таблицах кинематических коэффициентов, приводимых в подробных курсах теории колебаний молекул (см.например, книги Волькенштейна, Ельяшевича и Степанова; Маянца; Свердлова, Ковнера и Крайнова). Поскольку настоящий курс не представляет собой руководства для практических вычислений, мы дальше не будем разбирать проблему расчета колебаний в общем виде, а ог-

*) Проверку см. у Грибова (1965), стр.36 и 37.

раничимся частным случаем молекулы воды, который вполне достаточен, чтобы продемонстрировать принципиальные моменты.

§ 5.3. Расчет колебаний для молекулы воды

Прежде всего нужно конкретизировать выбор естественных координат. Молекула воды имеет $3N-6=3$ колебательные степени свободы и характеризуется тремя естественными координатами. Их можно выбрать по-разному. Можно взять изменения равновесных расстояний между каждой парой атомов: q_1, q_2 и q_3 – так называемые центрально-силовые координаты. Однако практика вычислений показывает, что наиболее удобными являются валентно-силовые координаты: изменения длин валентных связей q_1 и q_2 и изменение валентного угла между этими связями γ. Валентно-силовые координаты наиболее удобны не только для молекулы воды, но и для других молекул. Одна из причин этого заключается в том, что очень часто при нормальном колебании изменяется в основном только какое-то одно валентное расстояние (так называемое валентное колебание) или только угол между валентными связями (деформационное колебание).



Центрально-силовые координаты

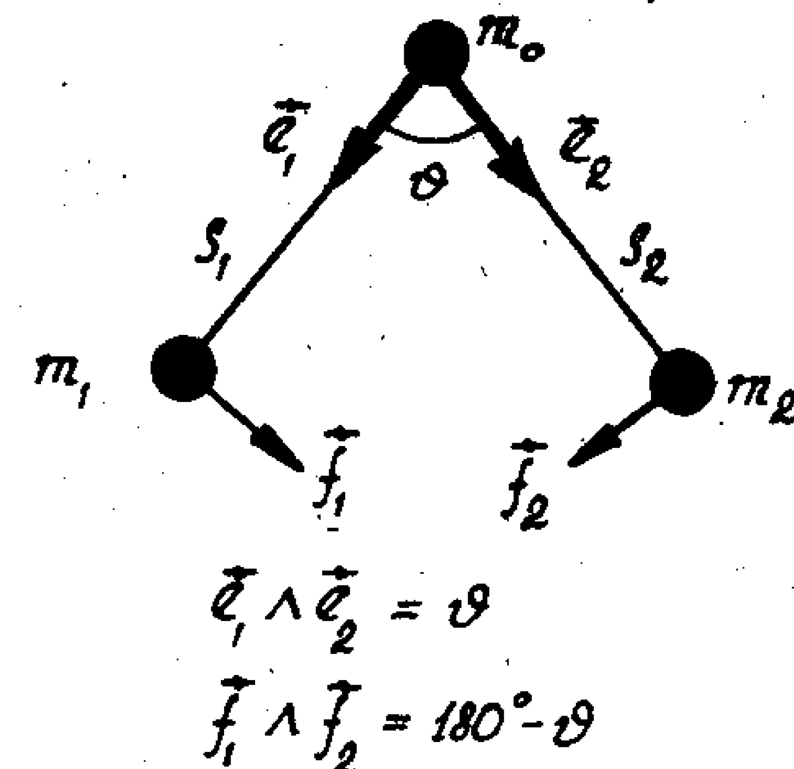


Валентно-силовые координаты

Итак, примем в качестве естественных координат валентно-силовые координаты q_1, q_2 и γ. Найдем сначала матрицу B для молекулы воды. Пусть $\vec{t}_0$ и $\vec{t}_1$ – векторы смещений от положения равновесия атомов "0" и "I". Колебания будем считать малыми ($|\vec{t}| \ll s$, s – длина связи). Тогда растяжение связи q_1 будет просто проекцией вектора

$$\Delta\vec{t}_{10} = \vec{t}_1 - \vec{t}_0$$

на направление связи, характеризующееся единичным вектором $\vec{e}_1$, т.е.



$$q_1 = \Delta\vec{t}_{10}\vec{e}_1 = \vec{t}_1\vec{e}_1 - \vec{t}_0\vec{e}_1 . \qquad (5.22)$$

Изменение валентного угла γ_1 при движениях атомов "0" и "I" определяется проекцией $\Delta\vec{t}_{10}$ на направление, перпендикулярное связи (характеризующееся единичным вектором $\vec{f}_1$), т.е.

$$\Delta\vec{t}_{10}\vec{f}_1 = s_1\gamma_1 \qquad \text{или} \qquad \gamma_1 = \frac{\Delta\vec{t}_{10}\vec{f}_1}{s_1}.$$

Для полного изменения валентного угла тогда получим

$$\gamma = -(\gamma_1+\gamma_2) = \frac{\Delta\vec{t}_{01}\vec{f}_1}{s_1} + \frac{\Delta\vec{t}_{02}\vec{f}_2}{s_2} . \qquad (5.23)$$

Знак минус поставлен для того, чтобы γ была положительна при увеличении угла. Отсюда для матрицы B, согласно определению (5.I6), получается

$$\begin{Vmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{Vmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{e}_1 & 0 & -\vec{e}_1 \\ 0 & \vec{e}_2 & -\vec{e}_2 \\ -\frac{\vec{f}_1}{s_1} & -\frac{\vec{f}_2}{s_2} & \frac{\vec{f}_1}{s_1}+\frac{\vec{f}_2}{s_2} \end{pmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} \vec{t}_1 \\ \vec{t}_2 \\ \vec{t}_0 \end{Vmatrix} = B\vec{t} . \qquad (5.24)$$

(столбцы матрицы соответствуют $\vec{t}_1$, $\vec{t}_2$, $\vec{t}_0$)

Теперь на основе формулы (5.2I) можно вычислить матрицу кинематических взаимодействий G. "Взаимодействию координаты самой с собой", т.е. матричному элементу $G_{q_1q_1}$, будет соответствовать член

$$G_{q_1q_1} = \mu_0(-\vec{e}_1)^2 + \mu_1(\vec{e}_1)^2 = \mu_0 + \mu_1 .$$

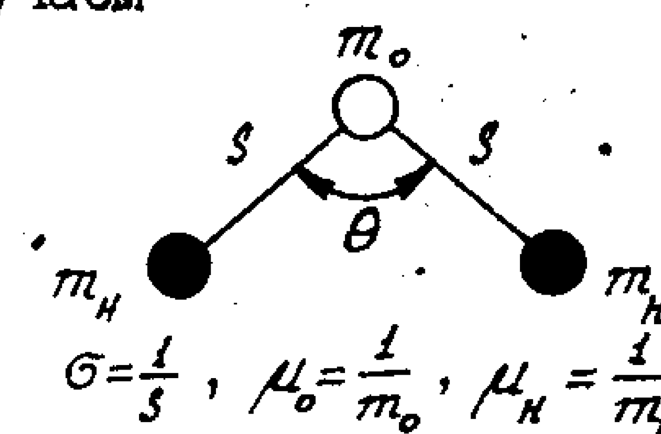
Аналогично находим элементы взаимодействия между другими естественными координатами

$$\begin{aligned} G_{q_2q_2} &= \mu_0 + \mu_2 , \\ G_{q_1q_2} &= \mu_0[(-\vec{e}_1)(-\vec{e}_2)] = \mu_0\cos\vartheta , \\ G_{q_1\gamma} &= \mu_0[-\vec{e}_1]\left(\frac{\vec{f}_1}{s_1}+\frac{\vec{f}_2}{s_2}\right) + \mu_1\vec{e}_1\left(-\frac{\vec{f}_1}{s_1}\right) = -\mu_0\sigma_2\sin\vartheta , \qquad (5.25) \\ G_{q_2\gamma} &= -\mu_0\sigma_1\sin\vartheta , \\ G_{\gamma\gamma} &= \mu_1\sigma_1^2 + \mu_2\sigma_2^2 + \mu_0(\sigma_1^2+\sigma_2^2-2\sigma_1\sigma_2\cos\vartheta) . \end{aligned}$$

Здесь введено обозначение $\sigma_i \equiv \frac{1}{s_i}$ и учтено $\vec{f}_1\vec{e}_1 = \vec{f}_2\vec{e}_2 = 0$.

Учитывая симметрию молекулы H_2O, на основе этих расчетов получаем

$\theta \equiv 2\alpha$



Параметры равновесной конфигурации молекулы воды

$$
G_{ik} = \begin{array}{c} \\ q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{array}
\begin{array}{ccc} q_1 & q_2 & \gamma \\ \hline
\mu_0+\mu_H & \mu_0\cos\vartheta & -\mu_0\sigma\sin\vartheta \\
\mu_0\cos\vartheta & \mu_0+\mu_H & -\mu_0\sigma\sin\vartheta \\
-\mu_0\sigma\sin\vartheta & -\mu_0\sigma\sin\vartheta & 2\sigma^2[\mu_H+\mu_0(1-\cos\vartheta)]
\end{array} \qquad (5.26)
$$

Матрицу потенциальной энергии можно записать в виде

$$
\mathcal{F}_{ik} = \begin{array}{c} \\ q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{array}
\begin{array}{ccc} q_1 & q_2 & \gamma \\ \hline
k_q & h & a \\
h & k_q & a \\
a & a & k_\gamma
\end{array} , \qquad (5.27)
$$

что соответствует общей записи потенциальной энергии (5.7):

$$
V = \tfrac{1}{2} k_q (q_1^2+q_2^2) + \tfrac{1}{2} k_\gamma \gamma^2 + h q_1 q_2 + a(q_1+q_2)\gamma . \qquad (5.28)
$$

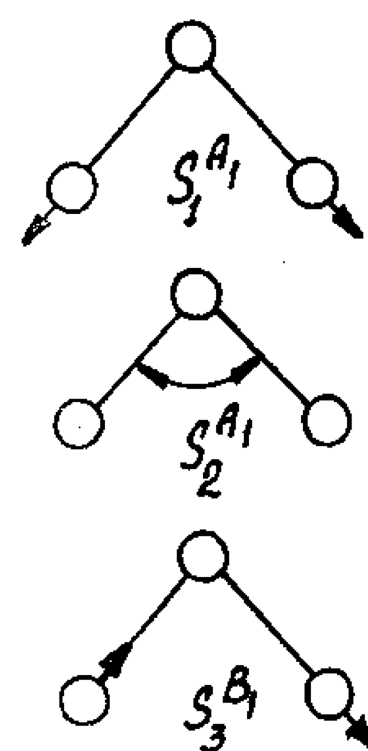
Поскольку, как видно из (5.28), силовые постоянные K_γ и a имеют другую размерность, чем k_q и h, введем новые постоянные

$$
k_\gamma = \frac{K_\gamma}{S^2} , \qquad A = \frac{a}{S} . \qquad (5.29)
$$

Силовые постоянные k_q, h, k_γ, A имеют одинаковую размерность дин/см.

Существенной особенностью валентно-силовых координат, определяющей их удобство при вычислениях, является то, что в матрице $\mathcal{F}_{ik}$ недиагональные члены h и a всегда много меньше, чем k_q. Поэтому в нулевом приближении их можно положить равными нулю, что значительно упрощает расчеты. Такое приближение называется моделью валентных сил. Если бы мы выбрали центрально-силовые координаты, то недиагональные члены матрицы потенциальной энергии, соответствующей этим координатам, не были бы малы, и при приравнивании их нулю (модель центральных сил) мы не получили бы удовлетворительного описания.

Для составления векового уравнения (5.15) нужно перемножить матрицы (5.26) и (5.27). В результате получим определитель третьего порядка, все элементы которого отличны от нуля даже в приближении модели валентных сил. Для дальнейшего продвижения расчетов решающее значение имеет диагонализация определителя. Она может быть проведена на основе соображений симметрии. Мы знаем (§ 4.4), что молекула воды имеет два колебания типа A_1 и одно колебание типа B_1. Поэтому из естественных координат можно составить две



Координаты симметрии

комбинации, симметричные относительно операции симметрии C_2, и одну антисимметричную. Легко видеть, что такими комбинациями являются

$$
\left.\begin{aligned}
S_1^{(A_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1+q_2) , \\
S_3^{(B_1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1-q_2) , \\
S_2^{(A_1)} &= \gamma .
\end{aligned}\right\} \qquad (5.30)
$$

Это так называемые координаты симметрии. Разумеется, координаты симметрии не есть нормальные координаты. Их смысл заключается только в том, что они задают комбинации, преобразующиеся по определенному типу симметрии. Результатом введения координат симметрии является то, что в матрицах кинетической и потенциальной энергии обращаются в нуль члены, в которые входят произведения координат разной симметрии типа $AS^{(A)}S^{(B)}$. Действительно, члены такого типа не могут быть инвариантными относительно операций симметрии, и поэтому обязаны исчезнуть. В результате матрицы $G, \mathcal{F}$ и $G\mathcal{F}$ разбиваются на две субматрицы, соответствующие координатам разного типа симметрии.

Пусть переход к координатам симметрии задается линейным преобразованием

$$
q = CS , \qquad S = C^{-1} q . \qquad (5.31)
$$

Из (5.30) следует, что

$$
C_{ik} = \begin{array}{c} \\ q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{array}
\begin{array}{ccc} S_1 & S_2 & S_3 \\ \hline
\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\
\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\
0 & 1 & 0
\end{array} , \qquad
C^{-1}_{ik} = \begin{array}{c} \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{array}
\begin{array}{ccc} q_1 & q_2 & \gamma \\ \hline
\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\
0 & 0 & 1 \\
\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0
\end{array} \qquad (5.32)
$$

т.е. $C^{-1} = \tilde{C}$. Согласно примечанию на стр. 81 матрица $(G\mathcal{F})_S$ вычисленная в координатах симметрии, выражается через эту же матрицу $(G\mathcal{F})_q$ в естественных координатах соотношением

$$
(G\mathcal{F})_S = \tilde{C}(G\mathcal{F})_q C = \tilde{C} G_q C \tilde{C} \mathcal{F}_q C = G_S \mathcal{F}_S . \qquad (5.33)
$$

При вычислении матриц $\mathcal{F}_S$ и G_S полезен следующий результат, который легко проверить прямым перемножением матриц: если некоторая матрица A в q-представлении имеет вид

$$A_q = \begin{Vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{11} & A_{13} \\ A_{13} & A_{13} & A_{33} \end{Vmatrix}, \qquad (5.34)$$

то в S – представлении она будет выглядеть, как

$$A_e = \tilde{C} A_q C = \begin{Vmatrix} A_{11}+A_{12} & \sqrt{2}A_{13} & 0 \\ \sqrt{2}A_{13} & A_{33} & 0 \\ 0 & 0 & A_{11}-A_{12} \end{Vmatrix} \qquad (5.34a)$$

Поэтому на основе (5.27) и (5.26) получаем

$$\mathcal{F}^s_{ik} = \begin{matrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{matrix} \begin{Vmatrix} Kq+h & \sqrt{2}a & 0 \\ \sqrt{2}a & K\gamma & 0 \\ 0 & 0 & Kq-h \end{Vmatrix} \qquad (5.35)$$

$$G^s_{ik} = \begin{matrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{matrix} \begin{Vmatrix} \mu_H+\mu_0(1+\cos\vartheta) & -\sqrt{2}\mu_0\sigma\sin\vartheta & 0 \\ -\sqrt{2}\mu_0\sigma\sin\vartheta & 2\sigma^2[\mu_H+\mu_0(1-\cos\vartheta)] & 0 \\ 0 & 0 & \mu_H+\mu_0(1-\cos\vartheta) \end{Vmatrix} \qquad (5.36)$$

Таким образом, валентное антисимметричное колебание (которому присвоен индекс 3) отделяется от симметричных, и вековое уравнение (5.15) для него имеет вид

$$[\mu_H+\mu_0(1-\cos\vartheta)](Kq-h) - \omega_3^2 = 0. \qquad (5.37)$$

Для двух симметричных колебаний получается квадратное уравнение

$$\begin{vmatrix} \varkappa_{11}-\omega^2 & \varkappa_{12} \\ \varkappa_{21} & \varkappa_{22}-\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \qquad (5.38)$$

где $\varkappa \equiv G^s\mathcal{F}^s$. Его можно переписать в виде

$$\omega^4 - \omega^2(\varkappa_{11}+\varkappa_{22}) + \varkappa_{11}\varkappa_{22} - \varkappa_{12}\varkappa_{21} = 0$$

или

$$\omega^4 - \omega^2 \cdot Sp(\varkappa) + Det(\varkappa) = 0. \qquad (5.38a)$$

На основе (5.35) и (5.36) находим

$$Sp(\varkappa) = \frac{Kq}{m_H}\left\{\left(1+\frac{h}{Kq}\right)(1+2x\cos^2\alpha) - 4x\sin\vartheta\frac{A}{Kq} + 2\frac{K\gamma}{Kq}(1+2x\sin^2\alpha)\right\} \qquad (5.39)$$

$$Det(\varkappa) = 2\,\frac{1+2x}{m_H^2}\left\{(Kq+h)k_\gamma - 2A^2\right\}. \qquad (5.40)$$

Здесь введены обозначения: $x \equiv \frac{m_H}{m_0}$, $\vartheta \equiv 2\alpha$. Воспользовавшись теоремой Виетта, можно написать

$$\omega_1^2 + \omega_2^2 \equiv \lambda_1 + \lambda_2 = Sp(\varkappa), \qquad (5.41)$$

$$\omega_1^2\omega_2^2 \equiv \lambda_1\lambda_2 = Det(\varkappa). \qquad (5.42)$$

Эта система вместе с (5.39) и (5.40) эквивалентна уравнению (5.38)

Таким образом, мы выразили собственные частоты через параметры равновесной конфигурации молекулы и силовые постоянные.

§ 5.4. Силовые постоянные для молекулы воды

Если собственные частоты молекулы считать заданными (их можно измерить экспериментально), то решение секулярного уравнения можно использовать для определения силовых постоянных. Однако секулярное уравнение для молекулы воды дает всего три уравнения (5.37), (5.41) и (5.42) для определения четырех неизвестных K_q, K_γ, A и h. Чтобы преодолеть эту трудность, можно воспользоваться несколькими способами.

Во-первых, можно ограничиться моделью валентных сил, положив $A=h=0$. В таком случае из (5.37), (5.41) и (5.42) получаем

$$\lambda_3 = \frac{Kq}{m_H}(1+2x\sin^2\alpha), \qquad (5.43)$$

$$\lambda_1\lambda_2 = 2\,\frac{1+2x}{m_H^2}K_q K_\gamma, \qquad (5.43a)$$

$$\lambda_1+\lambda_2 = \frac{Kq}{m_H}(1+2x\cos^2\alpha) + \frac{2k_\gamma}{m_H}(1+2x\sin^2\alpha). \qquad (5.43в)$$

Первые два из этих уравнений можно использовать для вычисления K_q и k_γ, а третье оставить для проверки. Используя частоты колебаний, измеренные в парах воды, можно получить (принято $2\alpha = 105^0$):

	см $^{-1}$			10^5 дин/см		$(\lambda_1+\lambda_2)m_H$	
	ω_1	ω_2	ω_3	K_q	k_γ	опыт	расчет по (5.43в)
H_2O	3657	1595	3756	7,76	0,69	9,44	9,60
D_2O	2672	1178	2788	7,94	0,70	10,08	10,30

Неплохое согласие (в пределах 2%) цифр в двух последних столбцах говорит об удовлетворительности валентно-силового приближения. (Аналогичная проверка центрально-силовой модели дает гораздо худший результат: расхождение на 25% (См. книгу Герцберга (1949), стр.179). Это означает, что эта модель менее корректна, чем валентно-силовая). Вместо проверки последнее уравнение можно использовать для определения еще одной силовой постоянной, например, h. Тогда для воды можно получить

$$k_q=7{,}66\cdot10^{5}\ дин/см,\quad h=-0{,}097\cdot10^{5}\ дин/см,\quad k_\gamma=0{,}703\cdot10^{5}\ дин/см.$$

Приведенные цифры любопытны в нескольких отношениях. Во-первых, силовая постоянная растяжения валентной связи оказывается, примерно, на порядок больше силовой постоянной изменения валентного угла. Эта закономерность остается справедливой для всех молекул. Затем, недиагональные силовые постоянные (в данном случае h) получаются еще меньше, чем k_γ. Все это служит оправданием валентно-силовой схемы. Наконец, существенно, что силовые постоянные для H_2O и D_2O практически совпадают. Это и понятно, поскольку межатомные силы определяются в основном электронными оболочками, которые мало изменяются при изотопном замещении.

Если постулировать, что силовые постоянные строго одинаковы для изотопозамещенных молекул, то открываются возможности для определения всех силовых постоянных. Прежде чем демонстрировать результаты такого подхода в общем виде, рассмотрим приближенное решение секулярной задачи.

Мы только что показали, что в задаче расчета колебаний имеется малый параметр $k_i/k_q \ll 1$, где k_i – все силовые постоянные, отличные от k_q. Кроме того, имеется еще один малый параметр $\varkappa=\frac{m_H}{m_O}\ll 1$. Поэтому мы можем искать решение в виде разложения по этим параметрам. Будем писать перед членами, пропорциональными малым параметрам, фактор ε, перед членами, пропорциональными их квадратам, ε^2 и т.д. Тогда (5.39) и (5.40) запишутся в виде

$$Sp(\mathcal{K})=\frac{k_q}{m_H}\left\{1+\varepsilon\left[\frac{h}{k_q}+2\varkappa\cos^2\alpha+2\frac{k_\gamma}{k_q}\right]+\varepsilon^2_{\dots}\right\},$$

$$Det(\mathcal{K})=\frac{2k_q^2}{m_H^2}\left\{\varepsilon\left(\frac{k_\gamma}{k_q}\right)+\varepsilon^2\left[\frac{k_\gamma}{k_q}\left(\frac{h}{k_q}+2\varkappa\right)-2\frac{A^2}{k_q^2}\right]+\varepsilon^3\dots\right\}. \qquad (5.44)$$

В нулевом приближении $\varepsilon=0$, и вековое уравнение (5.38) дает

$$\omega^4-\frac{k_q}{m_H}\omega^2+0=0,\quad \text{т.е.}\quad \omega_1^2(0)=\frac{k_q}{m_H},\quad \omega_2^2(0)=0.$$

В следующем приближении можно записать

$$\omega_1^2=\frac{k_q}{m_H}(1+\varepsilon\varkappa_1)\quad;\quad \omega_2^2=\varepsilon\varkappa_2(1+\varepsilon\varkappa_3).$$

Подставляя эти выражения в (5.41) и приравнивая члены, пропорциональные ε, с учетом (5.44), получим

$$\varkappa_1+\frac{m_H}{k_q}\varkappa_2=\frac{h}{k_q}+2\varkappa\cos^2\alpha+2\frac{k_\gamma}{k_q}.$$

Аналогично, из (5.42), приравнивая коэффициенты при ε, получаем

$$\varkappa_2=2\frac{k_q}{m_H}\frac{k_\gamma}{k_q},$$

а из коэффициентов при ε^2:

$$\varkappa_1\varkappa_2+\varkappa_2\varkappa_3=2\frac{k_q}{m_H}\left[\frac{k_\gamma}{k_q}\left(\frac{h}{k_q}+2\varkappa\right)-2\frac{A^2}{k_q^2}\right].$$

Отсюда получаем

$$\varkappa_1=\frac{h}{k_q}+2\varkappa\cos^2\alpha\ ;\qquad \varkappa_2=2\frac{k_\gamma}{m_H}\ ;$$

$$\varkappa_3=2\varkappa\sin^2\alpha-2\frac{A^2}{k_q k_\gamma}.$$

Таким образом, в первом приближении по выбранным малым параметрам для собственных частот молекулы воды справедливы формулы

$$\omega_1=\sqrt{\frac{k_q}{m_H}}\left(1+\frac{1}{2}\frac{h}{k_q}+\varkappa\cos^2\alpha\right),$$

$$\omega_2=\sqrt{2\frac{k_\gamma}{m_H}}\left(1+\varkappa\sin^2\alpha-\frac{A^2}{k_q k_\gamma}\right), \qquad (5.45)$$

$$\omega_3=\sqrt{\frac{k_q}{m_H}}\left(1-\frac{1}{2}\frac{h}{k_q}+\varkappa\sin^2\alpha\right).$$

Последняя формула получается прямым разложением (5.37). Из выражений для ω_1 и ω_3 можно вычислить силовые константы k_q и h:

$$k_q=\frac{m_H\left(\frac{\omega_1+\omega_3}{2}\right)^2}{1+\varkappa}, \qquad (5.46)$$

$$\frac{h}{k_q}=2\frac{\omega_1-\omega_3}{\omega_1+\omega_3}-\varkappa\cos\vartheta.$$

Подставляя сюда значения наблюдаемых частот, приведенные в таблице на стр. 9I, получим

для H_2O $K_q = 7{,}66$, $h = -0{,}08$,
для D_2O $K_q = 7{,}86$, $h = -0{,}08$.

Все эти цифры даны в единицах мдин/А°=I0[5] дин/см. Для определения силовой постоянной k_l предположим, что во второй формуле (5.45) можно опустить член с A^2, т.е. допустим, что $\frac{A^2}{K_q k_l} \ll x \sin^2\alpha$. Тогда для H_2O и D_2O получим одинаковое значение $k_l = 0{,}69$ мдин/А°. Таким образом, из приближенных формул (5.45) не удается определить силовую постоянную A.

Полученные цифры показывают, что h и k_l практически не изменяются при дейтерировании. Однако постоянная K_q не остается постоянной и изменяется больше, чем на 2%. Причину такого изменения надо видеть в том, что мы для расчета использовали наблюдаемые значения частот, в то время как, строго говоря, необходимо использовать гармонические частоты, поскольку расчет колебаний основан на гармоническом приближении. Действительно, можно показать, что коэффициенты ангармоничности x_{ik} зависят от массы молекулы и поэтому изменяются при изотопозамещении. Коэффициенты ангармоничности для разных изотопных замещений молекулы воды можно вычислить, анализируя частоты обертонов и привлекая данные по колебательно-вращательным спектрам. Полученные при таком анализе гармонические частоты приведены в таблице (по работам [2] и [3]).

Гармонические частоты, см$^{-1}$	H_2O	D_2O	T_2O
ω_1	3832	2764	2297
ω_2	I649	I206	I0I7
ω_3	3943	2889	2439

На основе этих гармонических частот снова по формулам (5.45) вычисляем силовые постоянные (при $A=0$).

мдин/см	H_2O	D_2O	T_2O
K_q	8,43	8,44	8,4I
k_l	0,74	0,73	0,70
h	-0,I02	-0,098	-0,II5

Мы видим, что "гармонические" силовые постоянные действительно очень слабо изменяются при изотопном замещении. Наблюдаемые изменения, по-видимому, являются следствием приближенности расчета.

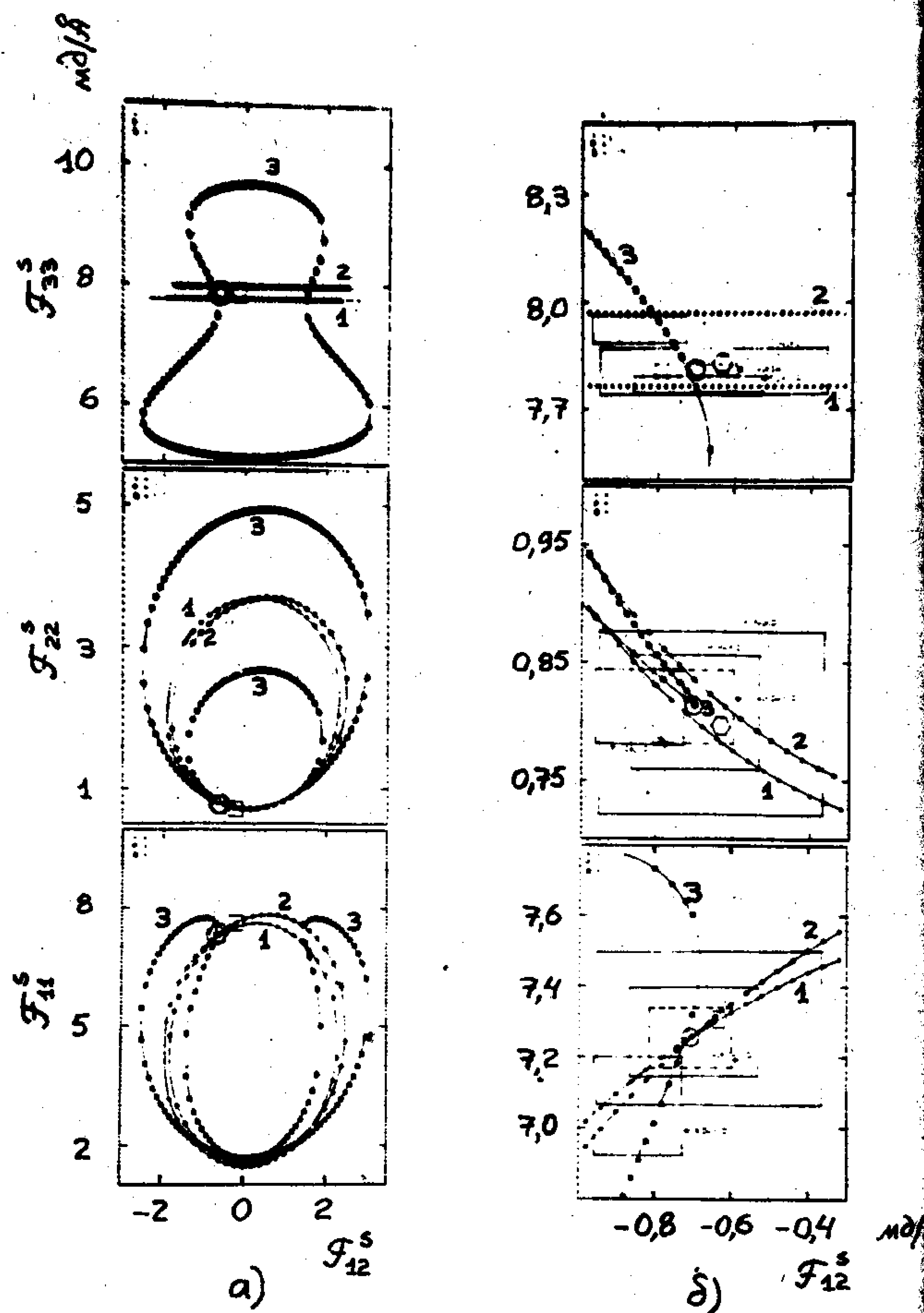
Перейдем теперь к результатам, полученным на основе строгих секулярных уравнений (5.37), (5.38). Если использовать частоты молекул H_2O и D_2O, то для определения четырех силовых постоянных мы будем иметь шесть уравнений. Если привлечь еще молекулы HDO и T_2O, то уравнений становится еще больше. Таким образом, задача переопределена. Поскольку экспериментальные (гармонические) значения частот известны лишь приближенно, то получающиеся системы уравнений оказываются несовместными. Поэтому необходимо придумывать процедуры, приводящие к оптимальным (в том или ином смысле) решениям. Разные авторы используют различные процедуры оптимизации, и поэтому на основе одних и тех же значений частот получают разные значения силовых постоянных.

Рассмотрим для иллюстрации метод, примененный недавно Ниблером и Пиментелем [4]. Уравнения (5.37), (5.4I), (5.42) можно рассматривать, как уравнения относительно четырех неизвестных силовых постоянных. Считая одну из них, например A, параметром, можно три другие выразить через A. Результаты таких зависимостей удобно представить графически (рис. на стр.96). Значения силовых постоянных можно найти из пересечения кривых для трех типов изотопозамещенных молекул. Однако, как хорошо видно из рисунка, кривые для разных молекул не пересекаются в одной точке, и поэтому неизбежны процедуры оптимизации. Выбирая определенную процедуру, авторы для наблюдаемых частот получают следующую систему силовых постоянных (все в мд/Å):

$$K_q = 7{,}57 \pm 0{,}I4,$$
$$k_l = 0{,}80 \pm 0{,}07,$$
$$h = -0{,}26 \pm 0{,}I4,$$
$$A = -0{,}45 \pm 0{,}20.$$

Вычисленные на основе этих постоянных частоты отличаются от экспериментальных в среднем на $\pm$ I0 см$^{-1}$. Если же использовать гармонические частоты, получается:

$$K_q = 8{,}453 \pm 0{,}005,$$
$$k_l = 0{,}760 \pm 0{,}04, \qquad (5.47)$$
$$h = -0{,}I00 \pm 0{,}005,$$
$$A = 0{,}235 \pm 0{,}034.$$



Графическое представление зависимости силовых постоянных $\mathcal{F}^s_{11}$, $\mathcal{F}^s_{22}$, $\mathcal{F}^s_{33}$ от $\mathcal{F}^s_{12}$. а) Полная картина. б) Область пересечения. Кривые I соответствуют молекуле H_2O, 2-молекуле $Д_2O$, 3 - молекуле НОД. По работе [4].

Вычисленные на основе этих значений силовых постоянных частоты отличаются от исходных гармонических частот в среднем на ± 0,6см$^{-1}$. Эти цифры хорошо иллюстрируют возможности и точность современных методов расчета собственных частот.

Полезно отметить, что приведенные значения силовых постоянных (5.47), полученные при решении полного секулярного уравнения, хорошо согласуются с цифрами, полученными нами на основе приближенных формул (5.45). Они также оправдывают сделанное там предположение $\frac{A^2}{K_q k_\gamma} \ll \varkappa \sin^2\alpha$. Действительно, $\varkappa \sin^2\alpha = 0{,}04$; $\frac{A^2}{K_q k_\gamma} = 0{,}0086$ (для H_2O).

Из рис. на стр.96 хорошо видно, что существует по крайней мере два формальных решения задачи (это следствие квадратичности уравнений). Это обстоятельство не преминуло привести к ошибкам в литературе. Например, в книге Сущинского (стр.I77) с пометкой "более правдоподобная" выбирается неправильная система силовых постоянных.

Наконец, приведем сводку результатов расчетов силовых постоянных молекулы воды по работам, опубликованным до I970 г.

мдин/А^0				Ссылка
$\mathcal{F}^s_{11}$	$\mathcal{F}^s_{12}$	$\mathcal{F}^s_{22}$	$\mathcal{F}^s_{33}$	
8,2I05	0,33I8	0,7632	8,3275	6
8,323	0,3565	0,7678	8,533	7
8,32I5	0,3353	0,7033	8,5245	8
8,287	0,33I4	0,766	8,485	9
8,3250	0,3569	0,768I	8,5258	I0
8,355I	0,3274	0,7607	8,5559	2
8,343	0,357	0,7657	8,539	II
8,3528	0,32I7	0,7605	8,5545	I2
8,353	0,332	0,760	8,553	4
8,323	0,357	0,768	8,525	I3
8,295	0,423	0,763	8,487	5
7,62	0,54	0,87	7,83	I4

Заметим, что усреднять эти значения не имеет смысла, ибо тем самым мы нарушим процедуры оптимизации: частоты, вычисленные на

основе усредненных силовых постоянных, будут отличаться от экспериментальных больше, чем для каждой приведенной четверки постоянных.

В последней строчке таблицы приведены наиболее близкие к истинным силовые постоянные, вычисленные методами квантовой химии. Мы видим, что современные расчетные методы еще не способны выдавать точное число, хотя и правильно отражают соотношение между разными постоянными. На основе расчетных силовых постоянных, приведенных в таблице, получаются значения гармонических частот $\omega_1 = 3665$, $\omega_2 = 1793$, $\omega_3 = 3772$ см$^{-1}$, которые более чем на 100 см$^{-1}$ отличаются от правильных.

§ 5.5. Изотопические соотношения

Постоянство силовых постоянных позволяет получить ряд полезных соотношений для частот изотопнозамещенных молекул. Так, из (5.37) сразу находим

$$\frac{\omega_3^2(H_2O)}{\omega_3^2(D_2O)} = \frac{2\sin^2\alpha + m_o/m_H}{2\sin^2\alpha + m_o/m_D} = 2\,\frac{1+2\varkappa\sin^2\alpha}{1+4\varkappa\sin^2\alpha},$$

где $\varkappa \equiv \frac{m_H}{m_o}$, или

$$\frac{\omega_3(H_2O)}{\omega_3(D_2O)} = \sqrt{2}\,(1-\varkappa\sin^2\alpha + \tfrac{7}{2}\varkappa^2\sin^4\alpha - \ldots) = 1{,}366. \qquad (5.48)$$

Для наблюдаемых частот получаем

$$\frac{\omega_3(H_2O)}{\omega_3(D_2O)} = \frac{3756}{2788} = 1{,}347,$$

а для гармонических

$$\frac{\omega_3(H_2O)}{\omega_3(D_2O)} = \frac{3943}{2889} = 1{,}365.$$

Эти цифры еще раз показывают, что расчеты позволяют удовлетворительно вычислять значения только гармонических частот.

Далее, из (5.40) и (5.42) получаем

$$\frac{\omega_1^2(H_2O)\,\omega_2^2(H_2O)}{\omega_1^2(D_2O)\,\omega_2^2(D_2O)} = \left(\frac{m_D}{m_H}\right)^2 \frac{1+2\,m_H/m_o}{1+2\,m_D/m_o},$$

т.е.

$$\frac{(\omega_1\omega_2)\ H_2O}{(\omega_1\omega_2)\ D_2O} = 2\sqrt{\frac{1+2\varkappa}{1+4\varkappa}} = 1{,}897. \qquad (5.49)$$

Для наблюдаемых частот

$$\frac{3657\cdot 1595}{2672\cdot 1178} = 1{,}853,$$

для гармонических

$$\frac{3832\cdot 1649}{2764\cdot 1206} = 1{,}893.$$

Аналогичные изотопические соотношения можно вывести и в общем случае для произвольных молекул. Об этом см. в книге Свердлова, Ковнера и Крайнова (стр.64).

§ 5.6. Матрица формы колебаний для H_2O

Зная собственные частоты, можно по изложенной выше процедуре определить L -матрицу для молекулы воды. В координатах симметрии ($S = L^S Q$) элемент L^S_{33} определяется сразу. Согласно (5.12) и (5.37), получаем

$$L^S_{33} = \frac{\omega_3}{\sqrt{F^S_{33}}} = [\mu_H + \mu_o\,(1-\cos\vartheta)]^{1/2}. \qquad (5.50)$$

Для определения матричных элементов симметричных колебаний необходимо решать систему (5.14). Для системы силовых постоянных работы [12] ее авторы получили [в единицах (атомная единица массы)$^{-\frac{1}{2}}$]

	L^S_{11}	L^S_{12}	L^S_{21}	L^S_{22}	L^S_{33}
H_2O	1,018	- 0,056	- 0,004	1,463	1,035
D_2O	0,736	- 0,032	- 0,070	1,070	0,758

Отсюда видно, что недиагональные элементы L -матрицы значительно меньше диагональных. Это означает, что первое нормальное колебание молекулы воды практически полностью является валентным, и его форма практически нацело определяется координатой симметрии S_1. Аналогично, второе нормальное колебание практически полностью является деформационным, т.е. при нем изменяется в основном только валентный угол.

Посмотрим, к каким упрощениям колебательной задачи приводит предположение об отсутствии связи между валентными и деформационными колебаниями. Для диагональной L -матрицы из формулы (5.12) получаем

$$(L_{ii}^{s})^2 = \frac{\omega_i^2}{\mathcal{F}_{ii}^{s}}. \qquad (5.51)$$

Выражения для собственных частот в рассматриваемом приближении найдем, пренебрегая недиагональными членами в вековом уравнении (5.38). При этом получим

$$\omega_s^2 = (k_q + h)[\mu_H + \mu_o(1+\cos\vartheta)] - 2\mu_o \sin\vartheta \cdot A,$$
$$\omega_{as}^2 = (k_q - h)[\mu_H + \mu_o(1-\cos\vartheta)], \qquad (5.52)$$
$$\omega_{qeф}^2 = 2k_\gamma [\mu_H + \mu_o(1-\cos\vartheta)] - 2\mu_o \sin\vartheta \cdot A.$$

В нашем приближении логично приравнять нулю силовую постоянную A выражающую взаимодействие между растяжением связи и изменением угла. В этом случае формулы (5.52) будут в точности эквивалентны формулам (5.45). Подставляя их в (5.51), получим

$$(L_{11}^{s})^2 = \mu_H + \mu_o(1+\cos\vartheta),$$
$$(L_{33}^{s})^2 = \mu_H + \mu_o(1-\cos\vartheta), \qquad (5.53)$$
$$(L_{22}^{s})^2 = \frac{2}{\rho^2}[\mu_H + \mu_o(1-\cos\vartheta)].$$

Для молекулы H_2O $\cos\vartheta = -0{,}25$, $\mu_o = \frac{1}{16}$, $\mu_H = 0{,}992$ (масса берется в атомных единицах), и отсюда найдем

$$L_{11}^{s} = 1{,}019; \quad L_{33}^{s} = 1{,}035; \quad L_{22}^{s} = 1{,}464\,\frac{1}{\rho}.$$

Эти цифры отличаются от точных значений, приведенных в таблице, не больше, чем на 0,1%!

§ 5.7. Среднеквадратичные амплитуды колебаний

Развитый формализм позволяет вычислить еще одну полезную величину: среднеквадратичное отклонение длины любой связи от равновесной длины в процессе колебаний. Рассмотрим сначала двухатомную молекулу. Для нее нормальная координата Q пропорциональна смещению от положения равновесия x ($Q = \sqrt{\mu}\,x$, μ – приведенная масса). Среднеквадратичное отклонение от положения равновесия можно определить как квантовомеханическое среднее

$$\langle Q^2 \rangle = \frac{\sum_v \langle Q_{vv}^2 \rangle e^{-E_v/kT}}{\sum_v e^{-E_v/kT}}.$$

Учитывая, что для гармонического осциллятора $E_v = \hbar\omega(v+1/2)$ $\langle Q_{vv}^2 \rangle = \frac{\hbar}{\omega}(v+\frac{1}{2})$, получаем после выполнения суммирования

$$\langle Q^2 \rangle = \frac{1}{2}\frac{\hbar}{\omega}\,cth\frac{\hbar\omega}{2kT} = \begin{cases} \frac{1}{2}\frac{\hbar}{\omega} & \text{при } \hbar\omega \gg kT, \\ \frac{kT}{\omega^2} & \text{при } \hbar\omega \ll kT. \end{cases} \qquad (5.54)$$

Очевидно, что соотношение (5.54) справедливо для любого нормального колебания многоатомной молекулы, т.е.

$$\delta_k \equiv \langle Q_k^2 \rangle = \frac{1}{2}\frac{\hbar}{\omega_k}\,cth\frac{\hbar\omega_k}{2kT}. \qquad (5.55)$$

От среднеквадратичного отклонения нормальной координаты можно перейти к среднеквадратичному отклонению длины химической связи Σ. А именно, можно ввести матрицу квадратичных смещений

$$\Sigma_{ik} = \langle q_i q_k \rangle = \langle \sum_{\ell m} L_{i\ell} Q_\ell L_{km} Q_m \rangle =$$
$$= \langle \sum_{\ell m} L_{i\ell} Q_\ell Q_m \tilde{L}_{mk} \rangle = \sum_{\ell m} L_{i\ell} \langle Q_\ell Q_m \rangle \tilde{L}_{mk}.$$

Но $\langle Q_\ell Q_m \rangle = \delta_\ell \delta_{\ell m}$. Поэтому

$$\Sigma_{ik} = \sum_\ell L_{i\ell} L_{k\ell} \delta_\ell. \qquad (5.56)$$

Таким образом, среднеквадратичное удлинение связи q_k определяется формулой

$$\Sigma_k = \sum_\ell L_{k\ell}^2 \delta_\ell, \qquad (5.57)$$

причем δ_ℓ вычисляется по (5.55).

Вычислим по этой формуле среднеквадратичное удлинение связи О–Н при валентном колебании молекулы воды. В формулу (5.57) входит L-матрица в q-представлении ($q = LQ$), тогда как в предыдущем параграфе мы вычисляли эту матрицу в s-представлении $(s = L^s Q)$. Переход между двумя представлениями дается формулой (5.31): $q = Cs = CL^sQ$, т.е.

$$L \equiv L^q = CL^s. \qquad (5.58)$$

Поскольку матрицу L^s для воды можно считать диагональной, отсюда найдем

$$L_{ik} = \sum_\ell C_{i\ell} L_{\ell k}^{s} = C_{ik} L_{kk}^{s}$$

Пользуясь конкретным видом C-матрицы по (5.32), получаем

$$L_{ik} = \begin{matrix} q_1 \\ q_2 \\ \gamma \end{matrix} \begin{Vmatrix} L^s_{11}/\sqrt{2} & 0 & L^s_{33}/\sqrt{2} \\ L^s_{11}/\sqrt{2} & 0 & -L^s_{33}/\sqrt{2} \\ 0 & L^s_{22} & 0 \end{Vmatrix} \qquad (5.59)$$

Из (5.57), (5.59), (5.55) и (5.5I) при $\hbar\omega \gg kT$ окончательно находим

$$\Sigma_1 = \langle q_1^2 \rangle = \frac{\hbar}{4} \left\{ \frac{\omega_1}{\mathcal{F}^s_{11}} + \frac{\omega_3}{\mathcal{F}^s_{33}} \right\} \approx \frac{\hbar\omega_1}{2\mathcal{F}^s_{11}} ,$$

причем, разумеется, $\langle q_1^2 \rangle = \langle q_2^2 \rangle$. В цифрах это составит $\sqrt{\langle q_1^2 \rangle} = 0{,}026$ Å, в то время как равновесная длина О–Н связи 0,957 Å. Таким образом, амплитуда валентного колебания воды составляет 2,8% от длины связи.

Более подробные сведения о среднеквадратичных амплитудах вместе с богатейшим материалом по разным молекулам можно найти в книге Сивина.

<u>Задача</u>. Вычислить G -матрицу для молекулы HOD.

<u>Решение</u>. На основе B -матрицы (5.24) и матрицы обратных масс

$$m^{-1} = \frac{1}{m_H} \begin{Vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & \varkappa \end{Vmatrix}$$

получаем

$$G = \frac{1}{m_H} \begin{Vmatrix} 1+\varkappa & \varkappa\cos\vartheta & -\varkappa\sigma\sin\vartheta \\ \varkappa\cos\vartheta & 1/2+\varkappa & -\varkappa\sigma\sin\vartheta \\ -\varkappa\sigma\sin\vartheta & -\varkappa\sigma\sin\vartheta & 3/2\,\sigma^2+2\varkappa\sigma^2(1-\cos\vartheta) \end{Vmatrix} . \qquad (5.60)$$

Координата q_1 соответствует водороду, q_2 – дейтерию.

Глава 6

МЕТОД ПАРЦИАЛЬНЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ

Не следует думать, что изложенный в главе 5 метод является единственным методом расчета колебаний и что его необходимо всегда применять для решения любой задачи, связанной с колебаниями молекул. Основным преимуществом этого классического метода является его универсальность: он пригоден для расчета колебаний сколь угодно сложных молекул. Однако нельзя забывать и об его ограниченности: он основан на классической механике, и поэтому применим для расчета только гармонических колебаний. Для учета ангармонизма необходимо обратиться к квантовой механике и внести поправки к классическому расчету при помощи теории возмущений (подробнее см. в книге Волькенштейна, Ельяшевича и Степанова, т.I, гл.I6). Кроме того, классический метод очень громоздок. Это прежде всего проявляется в том, что вековое уравнение определяет квадраты частот, а не сами собственные частоты. Далее, после решения векового уравнения нужно проделать громоздкую работу по вычислению матрицы формы колебаний L. Эти недостатки становятся особенно ясными, когда полное решение колебательной задачи не нужно, а требуется сделать приближенные расчеты и оценки. В таких случаях целесообразно с самого начала применять квантовомеханические методы, которые проще хотя бы потому, что они принципиально линейны по энергии (собственным частотам). Другим их достоинством является то, что они позволяют в качестве первоначально заданных параметров молекулы вводить не силовые постоянные, а другие (иногда более удобные) величины.

В этой главе мы рассмотрим методы, которые исходят из представления молекулы как совокупности элементарных (парциальных) осцилляторов. Целесообразность такого рассмотрения станет очевидной,

если вспомнить, что молекулы органических соединений построены из большого числа осцилляторов С – С, С – Н и т.д. и что число осцилляторов разного типа очень мало.

§ 6.I. Взаимодействие двух осцилляторов

Рассмотрим сначала простейший случай, когда в молекуле можно выделить два осциллятора. Если бы они были изолированы, то имели бы собственные частоты ω_1^0 и ω_2^0 и описывались бы волновыми функциями ψ_1^0 и ψ_2^0. Гамильтониан этой системы двух невзаимодействующих осцилляторов в представлении по функциям ψ_1^0 и ψ_2^0 имеет вид

$$\hat{H}^0 = \hbar \begin{Vmatrix} \omega_1^0 & 0 \\ 0 & \omega_2^0 \end{Vmatrix}$$

Когда наши осцилляторы входят в состав молекулы, то к этому гамильтониану нужно присоединить гамильтониан взаимодействия, который, вообще говоря, будет недиагональным:

$$\hat{V} = \hbar \begin{Vmatrix} v_{11} & v_{12} \\ v_{12} & v_{22} \end{Vmatrix}$$

(не нарушая общности, считаем матричные элементы действительными)

Для определения собственных частот ω_1 и ω_2 взаимодействующих осцилляторов нужно диагонализовать матрицу $\|\hat{H}^0+\hat{V}\|$. При этом собственные волновые функции взаимодействующих осцилляторов ψ_1 и ψ_2 выразятся через волновые функции невзаимодействующих осцилляторов

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= C_1^{(1)}\psi_1^0 + C_2^{(1)}\psi_2^0 \\ \psi_2 &= C_1^{(2)}\psi_1^0 + C_2^{(2)}\psi_2^0 \end{aligned}\right\} \qquad (6.1)$$

Эта задача легко решается (см. задачу № I к § 39 в "Квантовой механике" Ландау и Лифшица). Результат можно записать в виде

$$\omega_{2}^{1} = \frac{\tilde{\omega}_1+\tilde{\omega}_2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\tilde{\omega}_1-\tilde{\omega}_2}{2}\right)^2 + v_{12}^2}\,, \qquad (6.2)$$

$$C_1^{\binom{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{1\pm\frac{\Delta}{\varkappa}}\,;\; C_2^{\binom{1}{2}} = \pm\, \mathrm{Sn}(v_{12})\,\frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{1\mp\frac{\Delta}{\varkappa}}\,, \qquad (6.3)$$

где

$$\tilde{\omega}_1 = \omega_1^0 + v_{11}\,,$$
$$\tilde{\omega}_2 = \omega_2^0 + v_{22}\,.$$

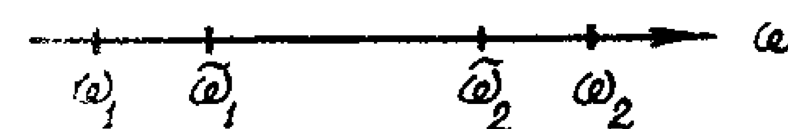
$$\varkappa = \sqrt{(\tilde{\omega}_1-\tilde{\omega}_2)^2 + 4v_{12}^2}\,,$$
$$\Delta = \tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2\,, \qquad \mathrm{Sn}\,v_{12} = \frac{|v_{12}|}{v_{12}}\,.$$

Интересно, что параметры взаимодействующих осцилляторов выражаются не через частоты изолированных осцилляторов ω_1^0 и ω_2^0, а через некоторые частоты $\tilde{\omega}_1$ и $\tilde{\omega}_2$. Этим частотам соответствует пара осцилляторов с гамильтонианом

$$\hat{\tilde{H}} = \hbar \begin{Vmatrix} \omega_1^0 + v_{11} & 0 \\ 0 & \omega_2^0 + v_{22} \end{Vmatrix}.$$

Осциллятор $\tilde{\omega}_1$ можно интерпретировать как осциллятор, входящий в состав молекулы, но рассматриваемый при закрепленном втором осцилляторе. Иными словами, осцилляторы $\tilde{\omega}_1$ и $\tilde{\omega}_2$ не изолированы, поскольку входят в состав молекулы ($v_{11}, v_{22} \neq 0$), но связь между ними самими отсутствует $(v_{12}=0)$. Такие осцилляторы, следуя Мандельштаму, *) мы будем называть парциальными, а их частоты $\tilde{\omega}_1$ и $\tilde{\omega}_2$ – парциальными частотами.

Формула (6.2) показывает, что взаимодействие осцилляторов приводит к расхождению их собственных частот: парциальные частоты лежат всегда внутри интервала $[\omega_1, \omega_2]$.



Хотя мерой взаимодействия двух осцилляторов является перекрестный матричный элемент v_{12}, но эффект взаимодействия определяется не этим параметром, а отношением v_{12}/Δ. Максимальное взаимодействие осуществляется тогда, когда парциальные частоты осцилляторов равны: $\tilde{\omega}_1 = \tilde{\omega}_2 = \tilde{\omega}$, $\Delta = 0$ (резонанс). В этом случае

$$\omega_{\frac{1}{2}} = \tilde{\omega} \pm v_{12}\,, \qquad (6.4)$$

а правильные собственные функции представляют собой просто симметричную и антисимметричную комбинацию волновых функций невозмущенных осцилляторов:

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 + \psi_2^0), \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1^0 - \psi_2^0). \end{aligned}\right\} \qquad (6.5)$$

Это означает, что в колебаниях с частотами $\omega_1 = \tilde{\omega} + v_{12}$ и $\omega_2 = \tilde{\omega} - v_{12}$ оба невозмущенных осциллятора принимают участие с равным весом. Заметим, что индексы в формулах (6.4) и (6.5) соответствуют друг дру-

*) См. Л.И.Мандельштам, "Лекции по теории колебаний", Соч. т.4, стр.25I.

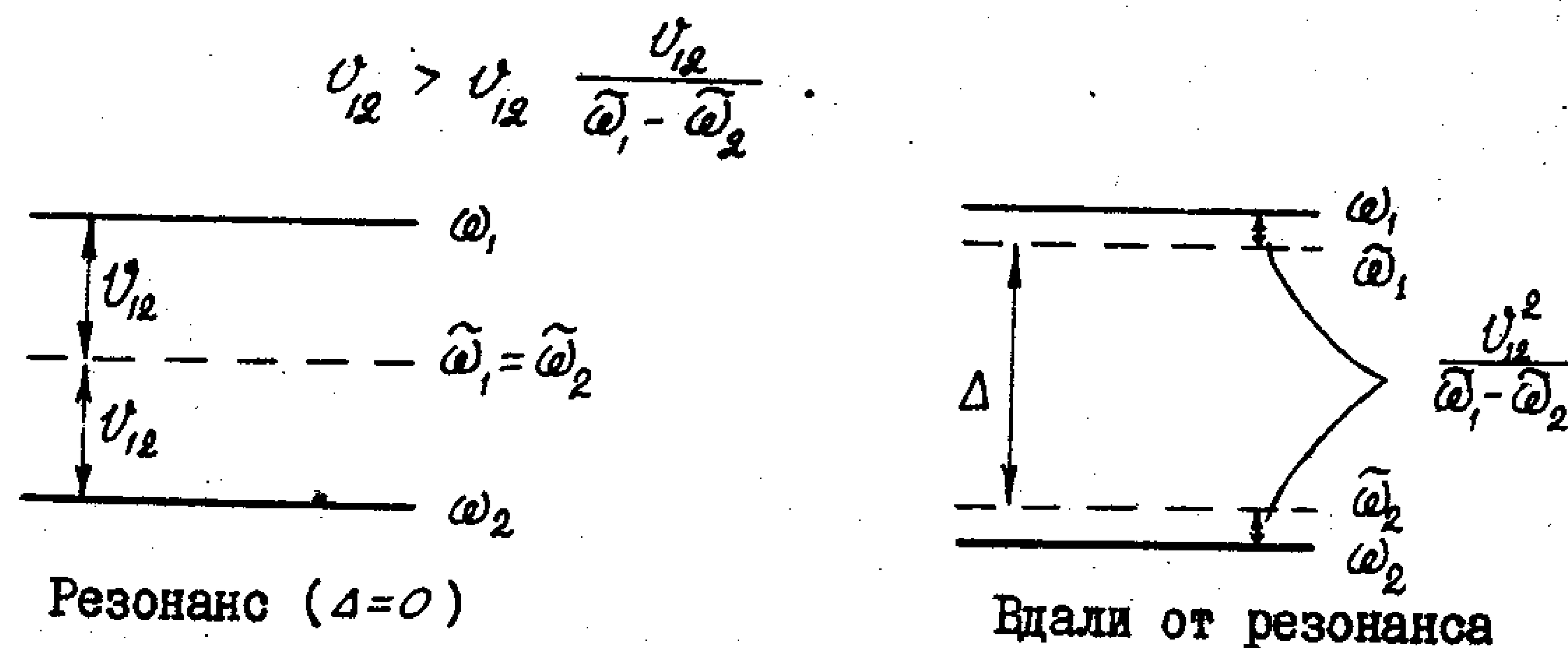
гу только при $V_{12} < 0$. Только в этом случае симметричное колебание ψ_1 имеет меньшую энергию, чем антисимметричное. При $V_{12} > 0$ и соответствии с (6.3) ψ_1 и ψ_2 в (6.5) нужно поменять местами.

Вдали от резонанса, когда $\Delta = \tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2 \gg V_{12}$, осцилляторы очень слабо возмущают друг друга, так что частоты испытывают лишь незначительный сдвиг:

$$\omega_1 = \tilde{\omega}_1 + \frac{V_{12}^2}{\tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2}, \qquad \omega_2 = \tilde{\omega}_2 - \frac{V_{12}^2}{\tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2}. \tag{6.6}$$

Отсюда следует, что смещение уровней энергии (относительно парциальных значений) при резонансе максимально

$$V_{12} > V_{12}\,\frac{V_{12}}{\tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2}.$$



Резонанс ($\Delta = 0$) Вдали от резонанса

Важным частным случаем резонанса является взаимодействие двух одинаковых осцилляторов. В этом случае $V_{11} = V_{22} = V$ и $\omega_1^o = \omega_2^o$, так что равенство парциальных частот тривиально.

Если взаимодействуют несколько осцилляторов, то специального рассмотрения заслуживают только резонирующие осцилляторы. Напротив, когда собственные частоты осцилляторов достаточно отличаются ($|\omega_i^o - \omega_k^o| \gg V_{ik}$), то для расчета взаимодействия достаточно воспользоваться результатами теории возмущений (Ландау и Лифшиц, § 38):

$$\omega_i = \omega_i^o + V_{ii} + \sum_k{}' \frac{V_{ki}^2}{\omega_i^o - \omega_k^o}. \tag{6.7}$$

Формулы (6.6), разумеется, являются частным случаем этого соотношения.

§ 6.2. Резонанс Ферми

Выводы предыдущего параграфа находят непосредственное применение в довольно часто встречающейся в сложных молекулах ситуации, когда "случайно" приблизительно совпадают уровни энергии, принадлежащие основному тону и некоторому обертону (или составному тону). Такой резонанс между основным тоном и обертоном называется резонансом Ферми. В результате резонанса появляются два уровня, в которых с равным весом участвует основной тон, т.е. линия этого тона расщепляется на дублет. Важнейшим следствием резонанса Ферми для экспериментатора является то, что обертон, интенсивность которого до взаимодействия была очень мала, сравнивается по интенсивности с основным тоном и становится заметным в спектре.

Вычислим интенсивность резонансного дублета в ИК-поглощении. Интенсивности линий основного тона и обертона до взаимодействия будут соответственно

$$I_1^o = \langle \psi_o | \hat{\vec{\mu}} | \psi_1 \rangle^2 \equiv \vec{\mu}_1^2 \quad \text{и} \quad I_2^o = \langle \psi_o | \hat{\vec{\mu}} | \psi_2 \rangle^2 \equiv \vec{\mu}_2^2,$$

где ψ_o – волновая функция основного состояния, а $\hat{\vec{\mu}}$ – оператор дипольного момента молекулы. Интенсивность компонент Ферми – дублета будет

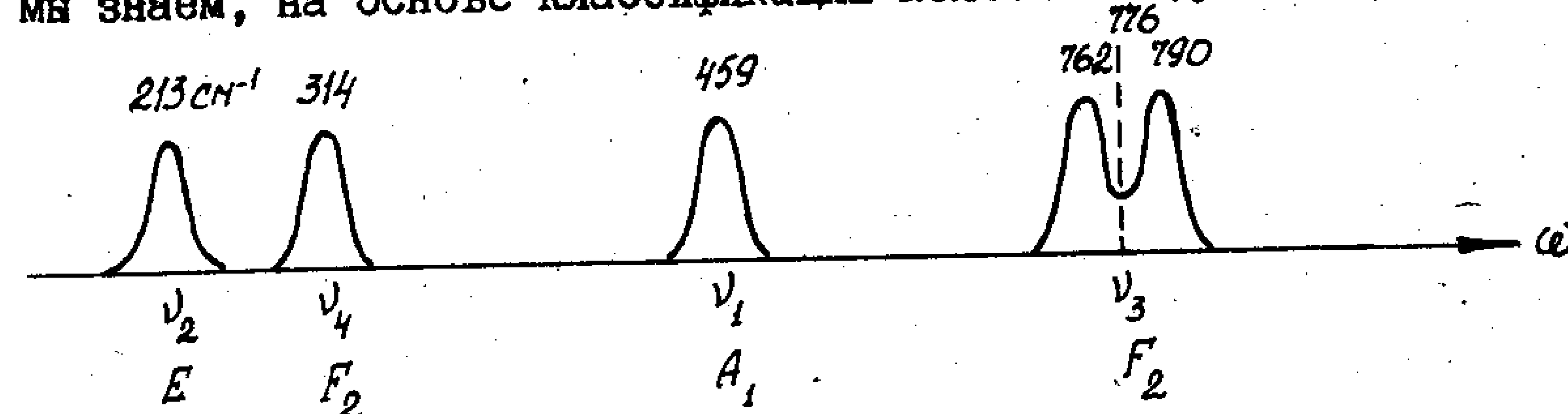
$$I_{\frac{1}{2}} = \langle \psi_o | \hat{\vec{\mu}} | \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm \psi_2) \rangle^2 = \frac{1}{2} [\langle \psi_o | \hat{\vec{\mu}} | \psi_1 \rangle \pm \langle \psi_o | \hat{\vec{\mu}} | \psi_2 \rangle]^2 =$$

$$= \frac{1}{2} [\vec{\mu}_1 \pm \vec{\mu}_2]^2 = \frac{1}{2} [\mu_1^2 + \mu_2^2 \pm 2\mu_1 \mu_2 \cos(\hat{\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2})].$$

Поскольку интенсивность обертона много меньше интенсивности основного тона $\mu_2 \ll \mu_1$, отсюда получаем $I_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} I_1^o$, т.е. интенсивности компонент дублета одинаковы.

Для того, чтобы резонанс Ферми был возможен, необходимо, чтобы основной тон и обертон принадлежали к одному и тому же классу симметрии, ибо в противном случае матричный элемент взаимодействия $V_{ik} = \int u_i \hat{V} u_k \, dq$ будет равен нулю.

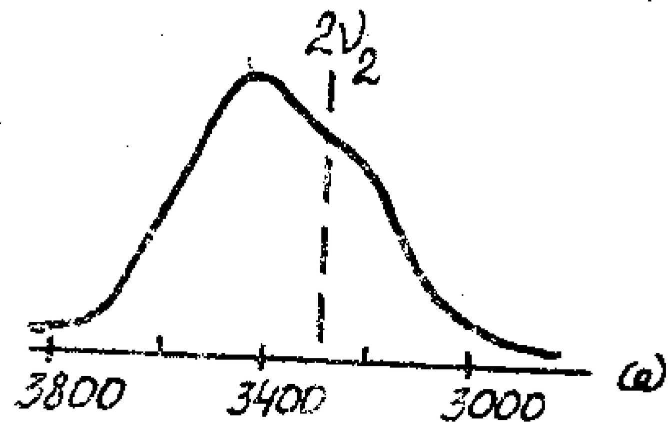
Хороший пример резонанса Ферми дает колебательный спектр CCl_4. Как мы знаем, на основе классификации колебаний (§ 4.4) у молекулы CCl_4 должны быть четыре собственные частоты симметрии $A_1 + E + 2F_2$.



Наблюдаемый спектр комбинационного рассеяния CCl_4 (схематически)

Однако в эксперименте в области фундаментальных частот наблюдается пять сильных линий. Поскольку одна из них явно представляет собой дублет (762 и 790 см$^{-1}$), то естественно предположить, что он имеет ферми-резонансную природу. Действительно, комбинация ν_{1+4} = 459 + 314 = 773 см$^{-1}$ хорошо совпадает с центром дублета 776 см$^{-1}$. Учтем теперь симметрию. Опыт показывает*, что линия 459 см$^{-1}$ сильно поляризована в спектре КР, а остальные линии полностью деполяризованы. Поэтому линия 459 см$^{-1}$ относится к классу A_1. Тогда для возможности резонанса Ферми нужно, чтобы симметрия тона ν_3 = 776 см$^{-1}$ совпадала с симметрией тона ν_4 = 314 см$^{-1}$. Значит, эти линии должны иметь симметрию F_2, а оставшаяся линия ν_2 = 213 см$^{-1}$ симметрию E. (Тогда составной тон ν_{1+4} = 459(A_1) + 314 (F_2) = 773 (F_2) имеет симметрию F_2). Таким образом, резонанс Ферми помог нам сделать полное отнесение частот молекулы CCl_4. По расщеплению дублета 790 – 762 = 28 см$^{-1}$ можно вычислить матричный элемент взаимодействия $\nu_{3,1+4}$ = 14 см$^{-1}$.

Другой пример резонанса Ферми дает молекула воды. В пара́х резонанс Ферми между обертоном деформационного колебания 2·1595(A_1) 3190 см$^{-1}$(A_1) и валентным симметричным колебанием 3657 см$^{-1}$ (A_1) невозможен из-за слишком большого частотного расстояния между этими линиями. В жидкости положение меняется, ибо вследствие водородной связи валентные колебания сдвигаются в сторону низких частот, а деформационное – в сторону высоких (см. гл.10). Поэтому обертон деформационного колебания $2\nu_2$ = 2·1640= = 3280 см$^{-1}$ попадает в широкую область вблизи 3200 – 3400 см$^{-1}$, где наблюдается линия валентных колебаний воды. Нет никаких сомнений в том, что резонанс Ферми вносит существенный вклад в структуру этой полосы.



Контур линии КР воды в области валентных колебаний

§ 6.3. Метод парциальных осцилляторов

Теперь рассмотрим метод парциальных осцилляторов в общем виде [1]. Для этого необходимо выписать квантовомеханический колебательный гамильтониан молекулы. Его можно получить из классического гамильтониана, если его выразить через координаты и импульсы и затем заменить их операторами. Выразим кинетическую энергию (5.4) через сопряженные естественным координатам импульсы

$$p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot q_i} = \sum_k G^{-1}_{ik}\dot q_k .$$

Таким образом, $p = G^{-1}\dot q$,

и обратно

$$\dot q = G p \quad , \qquad \text{т.е.} \quad \dot q_i = \sum_\ell G_{i\ell} p_\ell .$$

Подставляя это в (5.4), получаем

$$T = \frac{1}{2}\sum G^{-1}_{ik} G_{i\ell} p_\ell G_{km} p_m = \frac{1}{2}\sum_{i\ell} G_{i\ell} p_i p_\ell . \tag{6.8}$$

Таким образом, G – матрица задает кинетическую энергию в импульсном представлении.

На основании этого колебательный гамильтониан принимает вид

$$\hat H = \frac{1}{2}\sum_{i,k}(G_{ik}\hat p_i \hat p_k + F_{ik}\hat q_i \hat q_k) . \tag{6.9}$$

Выделим из него диагональную часть

$$\hat H = \hat H^0 + \hat H^1 \tag{6.10}$$

$$\hat H^0 = \sum_i \hat H_i^0 = \frac{1}{2}\sum_i (G_{ii}\hat p_i^2 + F_{ii}\hat q_i^2) = \frac{1}{2}\sum_i \hbar\omega_i^0 (\hat{\mathcal P}_i^2 + \hat Q_i^2) , \tag{6.11}$$

где, из соображений удобства, введены сокращения

$$\hat p_i = \left(\frac{\hbar\omega_i^0}{G_{ii}}\right)^{1/2} \hat{\mathcal P}_i \quad , \quad \hat q_i = \left(\frac{\hbar\omega_i^0}{F_{ii}}\right)^{1/2} \hat Q_i .$$

Легко увидеть, что гамильтониан $\hat H_i^0$ соответствует гармоническому осциллятору с частотой

$$\omega_i^0 = \sqrt{G_{ii}F_{ii}} . \tag{6.12}$$

Ему соответствует уравнение Шрёдингера

$$\hat H_i^0 \psi_i^v = \hbar\omega_i^0 (v + \tfrac{1}{2})\psi_i^v$$

Этот осциллятор с волновой функцией ψ_i^v является обобщением введенного в § 6.1 парциального осциллятора. Парциальные частоты ω_i^0 здесь мы будем обозначать ноликами, а не тильдой.

Недиагональную часть гамильтониана можно представить в виде

$$\hat{H}' = 2\hbar \sum_{\substack{k>i \\ k\neq i}}' (p_{ik} \hat{\mathcal{P}}_i \hat{\mathcal{P}}_k + q_{ik} \hat{Q}_i \hat{Q}_k), \quad (6.13)$$

где

$$p_{ik} = \frac{1}{2} \frac{G_{ik}}{\sqrt{G_{ii} G_{kk}}} \sqrt{\omega_i^\circ \omega_k^\circ}, \quad (6.14)$$

$$q_{ik} = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{F}_{ik}}{\sqrt{\mathcal{F}_{ii} \mathcal{F}_{kk}}} \sqrt{\omega_i^\circ \omega_k^\circ} \quad (6.15)$$

Сущность метода парциальных осцилляторов заключается в том, что все наблюдаемые физические величины молекулы вычисляются в представлении по парциальным осцилляторам, т.е. по волновым функциям

$$\psi_{v_1 v_2 \ldots v_n} = \psi_1^{v_1} \psi_2^{v_2} \ldots \psi_n^{v_n} \equiv |v_1 v_2 \ldots v_n\rangle \quad (6.16)$$

$$(n = 3N-6, \quad v_i = 0, 1, \ldots, \infty).$$

Затем это представление используется как нулевое приближение в методе последовательных приближений, причем для разыскания первого, второго и т.д. приближений используется обычная квантовомеханическая теория возмущений.

Приступим к реализации этой программы. Для этого в представлении по волновым функциям (6.16) вычислим матрицу энергии $\langle v_1' \ldots v_n' |\hat{H}| v_1 \ldots v_n\rangle$. Диагональные элементы находятся тривиально.

$$E_{v_1 v_2 \ldots v_n} = \langle v_1 \ldots v_n |\hat{H}^\circ| v_1 \ldots v_n\rangle = \sum_{i=1}^{n} \hbar \omega_i^\circ (v_i + \tfrac{1}{2}). \quad (6.17)$$

Недиагональные элементы в соответствии с (6.13) приводятся к виду

$$E_{v_1 v_2 \ldots v_n}^{v_1' v_2' \ldots v_n'} = \langle v_1' \ldots v_n' |\hat{H}'| v_1 \ldots v_n\rangle = \quad (6.18)$$

$$= 2\hbar \sum_{\substack{k>i \\ k\neq i}}' \langle p_{ik} \langle v_i' |\hat{\mathcal{P}}_i| v_i\rangle \langle v_k' |\hat{\mathcal{P}}_k| v_k\rangle \prod_{\ell\neq i,k}'' \delta_{v_\ell}^{v_\ell'} + q_{ik} \langle v_i' |\hat{Q}_i| v_i\rangle \langle v_k' |\hat{Q}_k| v_k\rangle \prod_{\ell\neq i,k}'' \delta_{v_\ell}^{v_\ell'}).$$

Входящие сюда матричные элементы (матричные элементы импульса и координаты в так называемом "энергетическом" представлении) также легко находятся (см. курс Блохинцева, § 48, стр.151 и книгу Грина "Матричная квантовая механика", стр.61):

$$\langle m|\mathcal{P}|n\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}} (\sqrt{m}\, \delta_m^{n+1} - \sqrt{m+1}\, \delta_m^{n-1}) \quad (6.19)$$

$$\langle m|Q|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sqrt{m}\, \delta_m^{n+1} + \sqrt{m+1}\, \delta_m^{n-1}).$$

Для решения колебательной задачи этих формул достаточно. Однако в таком абстрактном виде они вряд ли вдохновляют. Чтобы наполнить их жизнью и показать преимущества и недостатки метода парциальных осцилляторов, лучше всего проиллюстрировать его на конкретном примере. Для этого мы используем снова молекулу воды.

§ 6.4. Применение метода парциальных осцилляторов к молекуле воды

Молекулу воды можно представить как совокупность трех парциальных осцилляторов: два из них ψ_1 и ψ_2 представляют эквивалентные валентные колебания двух связей O–H и одно ψ_3 – деформационное колебание. Согласно общему формализму (6.12), для парциальных частот с помощью (5.26) и (5.27) получаем

$$\omega_1^\circ = \sqrt{\mathcal{F}_{11} G_{11}} = \sqrt{K_q (\mu_o + \mu_H)},$$

$$\omega_2^\circ = \sqrt{\mathcal{F}_{22} G_{22}} = \sqrt{K_q (\mu_o + \mu_H)}, \quad (6.20)$$

$$\omega_3^\circ = \sqrt{\mathcal{F}_{33} G_{33}} = \sqrt{2k_\gamma [\mu_H + \mu_o (1-\cos\vartheta)]}.$$

Базис исходного представления будут образовывать волновые функции (i, j, k – колебательные квантовые числа)

$$\psi_{ijk} = \psi_1^i \psi_2^j \psi_3^k \equiv |i\, j\, k\rangle.$$

Диагональные элементы матрицы энергии, согласно (6.17),

$$E_{ijk} = \langle ijk|\hat{H}^\circ|ijk\rangle = \frac{1}{2}\hbar(\omega_1^\circ + \omega_2^\circ + \omega_3^\circ) + \hbar(i\omega_1^\circ + j\omega_2^\circ + k\omega_3^\circ).$$

Недиагональные элементы можно представить в конкретной форме, пользуясь (6.19). Для примера покажем процесс вычисления элемента E_{100}^{010}:

$$E_{100}^{010} = \langle 010|\hat{H}'|100\rangle =$$

$$= 2\hbar\{p_{12}\langle 0|\hat{\mathcal{P}}_1|1\rangle\langle 1|\hat{\mathcal{P}}_2|0\rangle\delta_0^\circ + p_{13}\langle 0|\hat{\mathcal{P}}_1|1\rangle\langle 0|\hat{\mathcal{P}}_3|0\rangle\delta_0^1 +$$

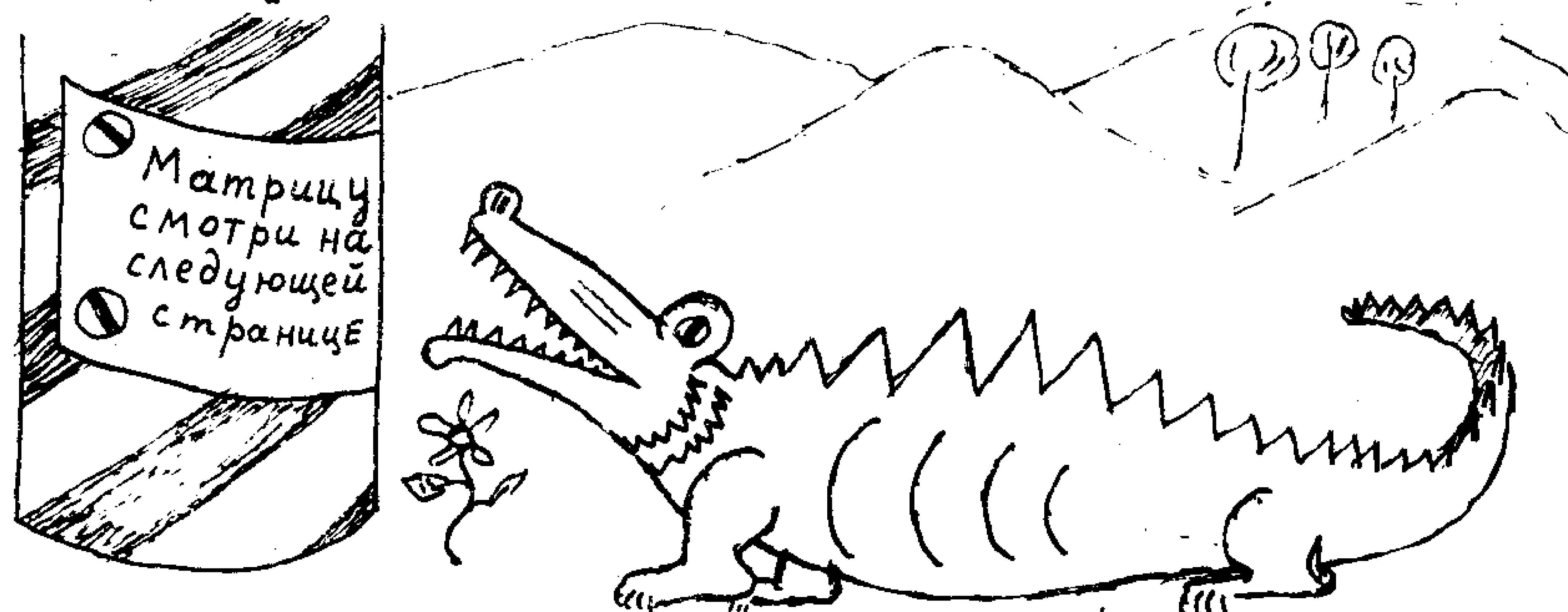
$$+ p_{23}\langle 1|\hat{\mathcal{P}}_2|0\rangle\langle 0|\hat{\mathcal{P}}_3|0\rangle\delta_1^\circ + q_{12}\langle 0|\hat{Q}_1|1\rangle\langle 1|\hat{Q}_2|0\rangle\delta_0^\circ + q_{13}\cdot 0 + q_{23}\cdot 0\} =$$

$$= 2\hbar\{p_{12}\langle 0|\hat{\varphi}|1\rangle\langle 1|\hat{\varphi}|0\rangle + q_{12}\langle 0|\hat{Q}|1\rangle\langle 1|\hat{Q}|0\rangle\}.$$

$$\langle 0|\hat{\varphi}|1\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}},\quad \langle 1|\hat{\varphi}|0\rangle = \frac{i}{\sqrt{2}},\quad \langle 0|\hat{Q}|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}},\quad \langle 1|\hat{Q}|0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$= \hbar\,(q_{12} + p_{12}).$$

Вычисляя остальные элементы аналогичным образом, получаем полную матрицу энергии:



Здесь энергия отсчитывается от уровня $E_{000} = \frac{1}{2}\hbar(\omega_1^0 + \omega_2^0 + \omega_3^0)$. Элементы в незаполненных клетках равны нулю и введены обозначения

$$a^{\pm} = q_{12} \pm p_{12}$$

$$b^{\pm} = q_{13} \pm p_{13} = q_{23} \pm p_{23}.$$

В соответствии с (6.14) и (6.15) величины p_{ik} и q_{ik} выражаются через параметры молекулы следующим образом:

$$p_{12} = \frac{1}{2}\frac{\mu_o\cos\vartheta}{\mu_o + \mu_H}\sqrt{\omega_1^0\omega_2^0} = \frac{1}{2}\frac{\varkappa\cos\vartheta}{1+\varkappa}\omega_1^0 \approx \frac{1}{2}\varkappa\cos\vartheta\cdot\omega_1^0,$$

$$q_{12} = \frac{1}{2}\frac{h}{Kq}\sqrt{\omega_1^0\omega_2^0} = \frac{1}{2}\frac{h}{Kq}\omega_1^0,$$

$$p_{13} = p_{23} = -\frac{1}{2}\frac{\varkappa\sin\vartheta\sqrt{\omega_1^0\omega_3^0}}{\sqrt{2(1+\varkappa)[1+\varkappa(1-\cos\vartheta)]}} \approx -\frac{\varkappa\sin\vartheta}{2\sqrt{2}}\sqrt{\omega_1^0\omega_3^0},$$

$$q_{13} = q_{23} = \frac{1}{2}\frac{A}{\sqrt{Kq\,k_1}}\sqrt{\omega_1^0\omega_3^0}.$$

Хотя матрица энергии бесконечна, большинство ее элементов равны нулю, так что каждый уровень парциальных осцилляторов взаимодействует с конечным и очень малым количеством других уровней. В частности, в приведенной таблице перечислены все уровни, вза-

ijk	000	001	002	100	010	011	101	110	012	102	013	103	021	201	111	112	120	210
000	0					b^-	b^-	a^-										
001		ω_3^0		b^+	b^+				$\sqrt{2}b^-$	$\sqrt{2}b^-$					a^-			
002			$2\omega_3^0$								$\sqrt{3}b^-$	$\sqrt{3}b^-$				a^-		
100		b^+		ω_1^0	a^+									$\sqrt{2}b^-$	b^-			$\sqrt{2}a^-$
010		b^+		a^+	ω_2^0								$\sqrt{2}b^-$		b^-		$\sqrt{2}a^-$	

Матрица энергии для молекулы H_2O.

Незаполненные клетки соответствуют нулевым матричным элементам.

имодействующие с первыми пятью наиболее низкими по энергии терм ми.

Имея матрицу энергии, мы можем ответить на все вопросы, кото рые можно поставить относительно колебаний молекулы. В частност не представляет труда найти собственные колебательные частоты. соответствии с идеей метода парциальных осцилляторов будем дей ствовать методом последовательных приближений. В нулевом прибли жении оставляем только диагональные члены в матрице энергии, и собственные частоты фундаментальных колебаний тогда равны прост парциальным частотам $\omega_1^o, \omega_2^o, \omega_3^o$. В первом приближении снимается в рождение между уровнями парциальных осцилляторов, имеющих одина ковые энергии в нулевом приближении. Для этого проводится локал ная диагонализация матрицы, соответствующей вырожденным уровням, Если мы ограничиваемся вычислением фундаментальных частот, то резонансе находятся только парциальные осцилляторы $|100\rangle$ и $|010\rangle$ Поэтому снятие вырождения сводится к диагонализации матрицы

	$\|100\rangle$	$\|010\rangle$
$\psi_1 = \|100\rangle$	ω_1^o	a^+
$\psi_2 = \|010\rangle$	a^+	ω_1^o

причем

$$a^+ = \frac{1}{2}\omega_1^o\left(\frac{h}{k_q} + \varkappa\cos\vartheta\right). \qquad (6.21)$$

Эта задача о взаимодействии двух эквивалентных парциальных осци ляторов разбиралась подробно в § 6.I. Воспользовавшись ее резул татами, получим, что правильными волновыми функциями наших осци ляторов вместо ψ_1 и ψ_2 будут

$$\psi_{s,\,as} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \pm \psi_2) \qquad (6.22)$$

и собственными частотами (для воды $a^+ < 0$):

$$\omega_s = \omega_1^o + a^+ = \omega_1^o - |a^+|, \qquad (6.22)$$
$$\omega_{as} = \omega_1^o - a^+.$$

Аналогичным образом снимается вырождение между другими термами нулевого приближения, например, между $|200\rangle$, $|020\rangle$ и $|110\rangle$.

Во втором приближении учитывается взаимодействие данного ур ня со всеми прочими уровнями. В методе парциальных осциллятороз предполагается, что эти взаимодействия слабые и их можно учест с помощью теории возмущений. В таком случае поправки второго пр ближения к собственным энергиям будут

$$E_i^{(2)} = \sum_{k\neq i}{}' \frac{|\langle k|\hat{H}'|i\rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Критерием применимости теории возмущений является, как известно, малость недиагональных элементов матрицы энергии по сравнению с диагональными. Отношения этих элементов имеют порядок величин q_{ik}/ω_i^o и p_{ik}/ω_i^o. Первое отношение равно $\frac{h}{k_q}$ или $\frac{A}{\sqrt{k_q k_\gamma}}$, т.е. отношению недиагональных силовых постоянных к диагональным. Для всех молекул это отношение много меньше единицы (в частности, для воды $|\frac{h}{k_q}| = 0{,}01$; $A/\sqrt{k_q k_\gamma} \approx 0{,}1$). Что же касается отношения p_{ik}/ω_i^o, то оно равно $\varkappa = \frac{m_H}{m_o}$. Поэтому метод парциальных осцилляторов имеет принципиальное ограничение. Он применим только тогда, когда парциальные осцилляторы составлены из атомов существенно разной массы: $\varkappa \ll 1$. Точнее, парциальные осцилляторы должны быть связаны через более тяжелый атом. В таком случае при колебании осциллятора этот атом будет смещаться значительно слабее, чем легкий атом, что и обеспечивает слабую связь осцилляторов. В молекулах типа CO_2, NO_2 это условие не соблюдается, и метод парциальных осцилляторов для расчета их колебаний не применим.

Возвращаясь к молекуле воды, рассмотрим во втором порядке теории возмущений взаимодействие валентных и деформационных колебаний. Для этого матрицу энергии нужно сначала пересчитать в представление волновых функций первого приближения. Это делается просто, например,

$$\langle\psi_s^{as}|\hat{H}'|\psi_3\rangle = \langle\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 \mp \psi_2)|\hat{H}^2|\psi_3\rangle =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2}}[\langle 100|\hat{H}'|001\rangle \mp \langle 010|\hat{H}'|001\rangle]$$

В результате матрица энергии для интересующих нас уровней примет вид

	ψ_{as}	ψ_s	$\psi_{деф}$
$\psi_{as} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\|100\rangle - \|010\rangle)$	$\omega_1^o - a^+$	0	0
$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(\|100\rangle + \|010\rangle)$	0	$\omega_1^o + a^+$	$\sqrt{2}\,b^+$
$\psi_{деф} = \|001\rangle$	0	$\sqrt{2}\,b^+$	ω_3^o

Таким образом, взаимодействие валентных и деформационных колебаний описывается величиной b^+. Деформационные колебания, как и должно быть, взаимодействуют только с симметричными валентными. Этот результат в методе парциальных осцилляторов получается автоматически, без предварительного исследования свойств симметрии колебаний. Классификация по симметрии получается само собой в процессе первого приближения (локальной диагонализации матрицы энергии).

На основе формулы теории возмущений для уровня симметричного валентного колебания получаем

$$\frac{E_s^{(2)}}{\hbar} = \omega_1^\circ + a^+ + \frac{2(b^+)^2}{\omega_1^\circ - \omega_3^\circ} \quad .$$

Слагаемым a^+ в знаменателе можно пренебречь, ибо оно дает вклад в члены более высокого порядка. Аналогичным образом можно учесть поправки за счет взаимодействия нашего уровня с другими уровнями перечисленными в таблице энергии на стр.113. В результате энергия уровня симметричного колебания со всеми поправками второго приближения примет вид

$$\frac{E_s^{(2)}}{\hbar} = \omega_1^\circ + a^+ + \frac{2(b^+)^2}{\omega_1^\circ - \omega_3^\circ} - \frac{4(b^-)^2}{\omega_1^\circ + \omega_3^\circ} - \frac{2(a^-)^2}{2\omega_1^\circ} \; .$$

Таким же образом находим поправки второго приближения и для других уровней энергии

$$\frac{E_{as}^{(2)}}{\hbar} = \omega_1^\circ - a^+ - \frac{2(b^-)^2}{\omega_1 + \omega_3^\circ} - \frac{2(a^-)^2}{2\omega_1^\circ} \; ,$$

$$\frac{E_{деф}^{(2)}}{\hbar} = \omega_3^\circ - \frac{2(b^+)^2}{\omega_1^\circ - \omega_3^\circ} - \frac{4(b^-)^2}{\omega_1^\circ + \omega_3^\circ} - \frac{(a^-)^2}{2\omega_1^\circ} \; ,$$

$$\frac{E_o^{(2)}}{\hbar} = -\frac{2(b^-)^2}{\omega_1^\circ + \omega_3^\circ} - \frac{(a^-)^2}{2\omega_1^\circ} \; .$$

Отсюда получаем выражения для частот фундаментальных колебаний

$$\omega_s = \omega_1^\circ + a^+ + \frac{2(b^+)^2}{\omega_1^\circ - \omega_3^\circ} - \frac{2(b^-)^2}{\omega_1^\circ + \omega_3^\circ} - \frac{(a^-)^2}{2\omega_1^\circ} \; ,$$

$$\omega_{as} = \omega_1^\circ - a^+ - \frac{(a^-)^2}{2\omega_1^\circ} \; , \qquad (6.23)$$

$$\omega_{деф} = \omega_3 - \frac{2(b^+)^2}{\omega_1^\circ - \omega_3^\circ} - \frac{2(b^-)^2}{\omega_1^\circ + \omega_3^\circ} \; .$$

Сделаем численные оценки. За основу возьмем значения силовых постоянных Ниблера и Пиментеля (5.47). По формулам (6.20) получаем

$$\omega_1^\circ = 3886 \text{ см}^{-1}$$
$$\omega_3^\circ = 1660 \text{ см}^{-1}.$$

Далее находим

$$a^+ = -51{,}8 \text{ см}^{-1} \qquad a^- = 5{,}8 \text{ см}^{-1}$$
$$b^+ = 66 \text{ см}^{-1} \qquad b^- = 169 \text{ см}^{-1}.$$

Отсюда по формулам (6.23) вычисляем

$$\omega_s = 3886 - 52 + 4 - 10 - 0{,}004 = 3828 \text{ см}^{-1}$$
$$\omega_{as} = 3886 + 52 - 0{,}004 = 3938 \text{ см}^{-1}$$
$$\omega_{деф} = 1660 - 4 - 10 = 1646 \text{ см}^{-1}.$$

Напомним, что определенные из опыта гармонические частоты есть

$$\omega_s = 3832 \text{ см}^{-1},$$
$$\omega_{as} = 3943 \text{ см}^{-1},$$
$$\omega_{деф} = 1649 \text{ см}^{-1}.$$

Отклонения вычисленных частот от этих цифр достаточно малы и демонстрируют точность, которую можно достичь методом парциальных осцилляторов во втором приближении.

Полезно сравнить результаты, получаемые методом парциальных осцилляторов, с приближенными расчетами, сделанными в § 5.4 классическим методом. Согласно (6.22) и (6.21), в первом приближении метода парциальных осцилляторов получаем

$$\omega_{\substack{s\\as}} = \omega_1^\circ \left[1 \pm \frac{1}{2}\left(\frac{h}{K_q} + \varkappa\cos\vartheta\right)\right].$$

Учитывая теперь (6.20),

$$\omega_1^\circ = \sqrt{K_q(\mu_o + \mu_H)} = \sqrt{\frac{K_q}{m_H}(1+\varkappa)} \approx \sqrt{\frac{K_q}{m_H}}\left(1 + \frac{\varkappa}{2}\right) \; ,$$

находим

$$\omega_{\substack{s\\as}} = \sqrt{\frac{K_q}{m_H}}\left[1 \pm \frac{1}{2}\frac{h}{K_q} + \frac{\varkappa}{2}(1 \pm \cos\vartheta)\right] \; .$$

Аналогично

$$\omega_{деф} = \omega_3^\circ \approx \sqrt{\frac{2k_\gamma}{m_H}}\,(1 + \varkappa\sin^2\alpha) \, .$$

Эти результаты совпадают с приближенными формулами (5.45) при

$A=0$. Однако они получаются методом парциальных осцилляторов значительно проще, чем по классической процедуре. Это связано с тем, что метод парциальных осцилляторов специально приспособлен для получения приближенных решений, в то время как в классическом методе нужно точное решение разлагать по малому параметру. Преимущества метода парциальных осцилляторов становятся еще очевиднее при расчете более высоких приближений. При этом нужно иметь в виду, что точное решение для сложных молекул получить классическим методом в аналитическом виде невозможно.

§ 6.5. Преимущества и недостатки метода парциальных осцилляторов

Теперь мы имеем достаточно материала, чтобы сформулировать преимущества и недостатки метода парциальных осцилляторов. Преимущества метода следующие.

1) Не нужно искать нормальных координат, поэтому не нужно решать вековой определитель $(3N-6)$-го порядка, не нужно также вычислять L -матрицу. В методе парциальных осцилляторов мы ищем не наиболее удобные координаты, а наиболее удобное представление при фиксированных координатах (естественных).

2) Локально диагонализуются только вырожденные осцилляторы, которых всегда мало. Это основная математическая "трудность" метода парциальных осцилляторов. Все остальные выкладки сводятся к простым арифметическим действиям.

3) Не нужно вводить промежуточных координат симметрии. Классификация по симметрии получается сама собой в процессе локальной диагонализации.

4) Взаимодействие с разными уровнями можно вводить по мере надобности, например, в зависимости от того, с какой точностью нужно считать. В частности, поправки на ангармоничность вводятся единообразно с другими взаимодействиями во втором приближении; для их расчета нужно только учесть кубические и т.д. члены в потенциальной энергии [I].

5) Метод позволяет в принципе ввести новые параметры, характеризующие колебательное движение молекулы, отличные от силовых постоянных. Ими являются матричные элементы в матрице энергии. Их необязательно расшифровывать через силовые постоянные, как мы это делали, а можно вводить феноменологически. Например, для описания фундаментальных колебаний воды в первом приближении необходимо всего три эмпирических параметра: ω_1°, ω_3° и $v_{12} \equiv a^+$. Возможность введения новых параметров особенно полезна при расчете интенсивностей (гл.8).

6) К преимуществам метода можно также отнести то, что выражения для частот можно получить в аналитическом виде, тогда как в классической процедуре это возможно лишь в исключительных случаях.

Однако все эти преимущества не могут компенсировать сильного недостатка метода парциальных осцилляторов: он применим лишь к осцилляторам, составленным из атомов, сильно различающихся по массам $(\varkappa \ll 1)$. Поэтому метод не является универсальным. Тем не менее он позволяет весьма просто решать многие вопросы теории колебаний.

Задача I. Рассчитать методом парциальных осцилляторов колебания в возмущенной (например, водородной связью) молекуле воды, в которой несколько различаются силовые постоянные растяжения двух O-H связей: $K_1 \neq K_2$.

Решение.

Пренебрегаем связью валентных и деформационных колебаний. Тогда задача сводится к диагонализации матрицы
$$\begin{Vmatrix} \omega_1^\circ & a^+ \\ a^+ & \omega_2^\circ \end{Vmatrix}.$$

Значит,
$$\omega_{1,2} = \left(\frac{\omega_1^\circ + \omega_2^\circ}{2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_1^\circ - \omega_2^\circ}{2}\right)^2 + (a^+)^2}.$$

Согласно (6.20),
$$\omega_1^\circ = \sqrt{K_1(\mu_o + \mu_H)}, \quad \omega_2^\circ = \sqrt{K_2(\mu_o + \mu_H)}.$$

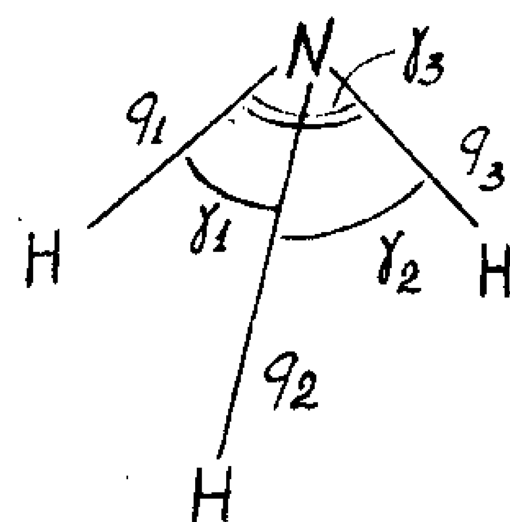
Согласно (6.14) и (6.I5),
$$a^+ = q_{12} + p_{12} = \frac{1}{2}\sqrt{\omega_1^\circ \omega_2^\circ}\left[\frac{h}{\sqrt{K_1 K_2}} + \frac{\mu_o \cos\vartheta}{\mu_o + \mu_H}\right] =$$
$$= \frac{1}{2}\left[\frac{h\sqrt{\mu_o + \mu_H}}{\sqrt[4]{K_1 K_2}} + \frac{\mu_o \cos\vartheta}{\sqrt{\mu_o + \mu_H}}\sqrt[4]{K_1 K_2}\right].$$

Пусть $\bar{K} = \frac{K_1 + K_2}{2}$ и $\Delta K = K_1 - K_2$. Будем считать также, что $\Delta K/\bar{K} \ll 1$. Тогда, разлагая в ряд по этому малому параметру, найдем
$$a^+ = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\bar{K}}{m_H}}\left\{\frac{h}{\bar{K}} + \varkappa\cos\vartheta + \frac{1}{16}\left(\frac{\Delta K}{\bar{K}}\right)^2\left(\frac{h}{\bar{K}} - \varkappa\cos\vartheta\right)\right\}.$$

Для воды $\frac{h}{\bar{k}} - \varkappa\cos\vartheta \ll \left|\frac{h}{\bar{k}} + \varkappa\cos\vartheta\right|$, ибо $\frac{a^-}{|a^+|} \approx 0,1$. Поэтому матричный элемент взаимодействия двух осцилляторов a^+ практически не зависит от разности силовых постоянных Δk, определяясь только их средним значением $\bar{k}$.

Задача 2. Рассчитать с помощью метода парциальных осцилляторов в первом приближении собственные частоты молекулы аммиака NH_3.

Решение. Молекула имеет 3·4 – 6 = 6 колебательных степеней свободы. Для их описания вводим 6 естественных координат: 3 растяжения связей $NH - q_1, q_2, q_3$ и 3 изменения трех углов $HNH - \gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$. Три парциальных осциллятора растяжения вырождены и имеют парциальную частоту



$$\omega_1^\circ = \sqrt{G_{11} \mathcal{F}_{11}} = \sqrt{K_q (\mu_H + \mu_N)},$$

три осциллятора изгиба имеют парциальную частоту

$$\omega_4^\circ = \sqrt{G_{44} \mathcal{F}_{44}} = \sqrt{2k_\gamma [\mu_H + \mu_N (1-\cos\vartheta)]}.$$

Задача сводится, следовательно, к диагонализации двух матриц

$$\begin{Vmatrix} \omega_1^\circ & m & m \\ m & \omega_1^\circ & m \\ m & m & \omega_1^\circ \end{Vmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{Vmatrix} \omega_4^\circ & n & n \\ n & \omega_4^\circ & n \\ n & n & \omega_4^\circ \end{Vmatrix},$$

где

$$m = \frac{1}{2}\omega_1^\circ \left(\frac{h}{K_q} + \varkappa\cos\vartheta\right)$$

$$n = \frac{1}{2}\omega_4^\circ \left\{\frac{\ell}{k_\gamma} + \frac{1-\cos\vartheta}{2\sin^2\vartheta}\left[\cos\vartheta + \varkappa(1-\cos\vartheta)(1+2\cos\vartheta)\right]\right\}.$$

Последнее выражение взято из таблиц кинематических коэффициентов. Здесь $\varkappa = \frac{m_H}{m_N}$ и ℓ – силовая постоянная взаимодействия двух изменений углов γ_i и γ_k.

Диагонализация матриц сводится к решению секулярного уравнения вида

$$x^3 - 3m^2 x + 2m^3 = 0,$$

где $x = \omega_1^\circ - \omega$. Поскольку

$$x^3 - 3m^2 x + 2m^3 = (x-m)(x^2 + mx - 2m^2) = (x-m)(x-m)(x+2m),$$

то решение имеет вид

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_1^\circ - m,$$
$$\omega_3 = \omega_1^\circ + 2m,$$
$$\omega_4 = \omega_5 = \omega_4^\circ - n,$$
$$\omega_6 = \omega_4^\circ + 2n.$$

Таким образом, аммиак имеет четыре фундаментальных частоты: две однократных и две дважды вырожденных. Этот вывод соответствует классификации с помощью теории групп $2A_1 + 2E$.

Глава 7

СПОСОБЫ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ

Для вычисления интенсивностей в ИК-спектрах поглощения и сп трах комбинационного рассеяния нужно знать матричные элементы ди польного момента и поляризуемости по колебательным волновым фун циям. Хотя эти последние точно известны (для гармонического осц лятора), операторы дипольного момента и поляризуемости представ ляют собой, как мы видели в § 2.2, средние по электронным движе ниям и должны поэтому вычисляться методами квантовой химии. Одн ко практика квантовохимических расчетов к настоящему времени ра вита не настолько широко, чтобы можно было иметь в распоряжении величины дипольных моментов и поляризуемости произвольных даже очень сложных молекул, а тем более – их зависимости от колебате ных координат. Поэтому расчет интенсивностей так же, как и част сейчас может быть только полуэмпирическим. Если при расчете соб венных частот мы должны были брать из опыта значения силовых по стоянных, то и интенсивности мы должны выразить через некоторые параметры (называемые электрооптическими), которые можно опреде лить из эксперимента для одних молекул и затем перенести на дру гие молекулы. Именно в этом и состоит цель теории интенсивност в колебательных спектрах. Основной ее заботой является введение таких электрооптических параметров, чтобы их связь с наблюдаем интенсивностями была по возможности простой и удобной.

§ 7.1. Валентно-оптическая схема для расчета интенсивностей в ИК-спектрах

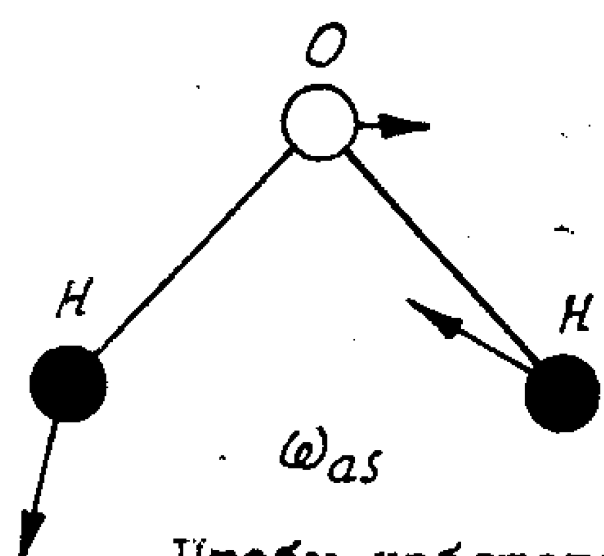
Интенсивность ИК-поглощения пропорциональна квадрату произ ной дипольного момента по нормальной координате $I_{ик} \sim \left(\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n}\right)^2$. Ве

чины $\vec{\mathcal{M}}$ и Q_n являются индивидуальными характеристиками каждой данной молекулы и не являются удобными при сравнении разных молекул. Более подходящими для сравнения параметрами являются удлинения связей и изменение валентных углов при колебаниях. Поэтому интенсивность нужно выразить через естественные координаты. Пользуясь (5.13), получим

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n} = \sum_k \frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k} \frac{\partial q_k}{\partial Q_n} = \sum_k \frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k} L_{kn} .$$

Производные $\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k}$ можно принять в качестве электрооптических параметров, характеризующих интенсивность. Очевидно, что интенсивность всех нормальных колебаний данной молекулы описывается одним и тем же набором производных $\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k}$, а различия в интенсивностях заключены только в форме колебаний L_{kn}. Преимущество этих производных заключается в том, что их $3N-6$, т.е. столько же, сколько линий ИК-поглощения. Однако такой выбор электрооптических параметров имеет существенные недостатки. Оказывается, что производные $\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k}$, характеризующие одинаковые связи, но в разных молекулах, не обязаны равняться друг другу. Более того, они могут отличаться даже в изотопозамещенных молекулах. Это обстоятельство не позволяет переносить электрооптические параметры от одной молекулы к другой и тем самым сильно снижает расчетные возможности теории.

Причина такого поведения производных $\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k}$ заключается в том, что направление вектора дипольного момента $\vec{\mathcal{M}}$ фиксировано в подвижной системе координат, жестко связанной с молекулой. Но при колебаниях молекулы подвижная система движется (покачивается) относительно лабораторной, поскольку при колебаниях должен сохраняться момент количества движения молекулы. У разных молекул характер таких покачиваний различен, и вклад изменения направления вектора $\vec{\mathcal{M}}$ в производную $\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k}$ будет разный, хотя может быть одинаковой производная $\frac{\partial |\vec{\mathcal{M}}|}{\partial q_k}$. Рассмотрим, например, антисимметричное колебание воды. При смещениях ядер возникает момент количества движения, направленный, допустим, против часовой стрелки. Тогда подвижная система координат должна повернуться для его компенсации по часовой стрелке. Если атомы водорода заменить на атомы дейтерия, то при колебаниях возникнет бо́льший



момент, и подвижная система повернется сильнее. Таким образом, для антисимметричного колебания воды производные $\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial q_k}$ меняются даже при изотопном замещении. (Для симметричных колебаний этого не происходит, поскольку подвижная система, очевидно, не вращается).

Чтобы избежать неприятностей, связанных с покачиваниями, нужно ввести такие электрооптические параметры, которые бы не зависели от ориентации химических связей. Это достигается проектированием дипольного момента молекулы на направления химических связей

$$\vec{\mathcal{M}} = \sum_m \mathcal{M}_m \vec{e}_m . \qquad (7.2)$$

Здесь суммирование ведется по всем связям молекулы, а $\vec{e}_m$ - единичный вектор, направленный вдоль направления m-той связи. При такой записи электрооптические параметры $\mathcal{M}_m$ являются скалярами и не зависят от ориентации связей. Вся эта зависимость заключена в векторах $\vec{e}_m$ и может быть вычислена на основе только механических свойств молекулы.

Формула (7.2) является основой валентно-оптической схемы. Очень важно понимать в ней физический смысл параметров $\mathcal{M}_m$. Когда М.В.Волькенштейн впервые предложил валентно-оптическую схему, он подразумевал, что $\mathcal{M}_m$ имеют смысл дипольных моментов связей. Однако такое предположение об аддитивности свойств молекулы, вообще говоря, некорректно. Дипольный момент данной связи не является внутренней характеристикой этой связи, но зависит от окружающих связь атомов, которые возмущают распределение электронов по всей молекуле. Кроме того, связи вообще нельзя приписать определенного дипольного момента, если алгебраическая сумма зарядов на ней не равна нулю (подробнее см. в книге Грибова (1963), стр.26). Поэтому, если придавать параметрам $\mathcal{M}_m$ смысл дипольных моментов связей, то формула (7.2) будет верна только приближенно. Такое приближение называется теперь нулевым приближением валентно-оптической схемы. Однако формула (7.2) будет иметь совершенно строгий смысл, если ее понимать просто как способ представления дипольного момента. В таком случае величины $\mathcal{M}_m$ являются своеобразными его проекциями на направление связей, совпадающими с дипольными моментами связей только для

"аддитивных" молекул (если они вообще существуют). Изложенные соображения позволяют понять полную бессодержательность "обобщенной" валентно-оптической схемы, предложенной Л.М.Свердловым (см. книгу Свердлова, Ковнера и Крайнова, стр.102). В ней принимается, что направление вектора дипольного момента связи не совпадает с направлением связи, а характеризуется тремя подлежащими определению компонентами. По существу, это предположение означает иное представление полного дипольного момента молекулы, отличное от (7.2) и требующее в три раза большего количества параметров. Новое физическое содержание здесь отсутствует, поскольку трем компонентам снова нельзя приписать смысл дипольных моментов связи. Ясно, что никакого обобщения тут не получается: незачем вводить так много параметров, если можно обойтись в три раза меньшим их числом.

Приступим теперь к изложению математического формализма валентно-оптической схемы. Подставляя (7.2) в (7.1), получим

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n} = \sum_m \left\{ \vec{e}_m \sum_k \frac{\partial \vec{\mathcal{M}}_m}{\partial q_k} + \mathcal{M}_m \sum_k \frac{\partial \vec{e}_m}{\partial q_k} \right\} L_{kn} . \qquad (7.3)$$

Таким образом, полную систему электрооптических параметров образуют величины $\mathcal{M}_m$ вместе с их производными по естественным координатам $\frac{\partial \mathcal{M}_m}{\partial q_k}$. Количество параметров оказывается бо́льшим, чем число линий ИК-поглощения, и поэтому для их определения из эксперимента совершенно необходимы изотопозамещенные молекулы.

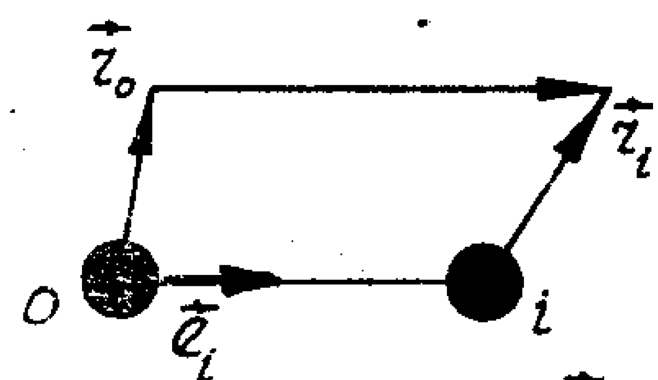
В координатах симметрии вместо (7.3) получим

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n} = \sum_m \sum_k \left\{ \vec{e}_m \frac{\partial \mathcal{M}_m}{\partial S_k} + \mathcal{M}_m \frac{\partial \vec{e}_m}{\partial S_k} \right\} L^s_{kn} . \qquad (7.4)$$

Смысл введения координат симметрии здесь, как и при расчете частот, заключается в том, что вследствие частичной диагонализации L^s-матрицы формула (7.4) расщепляется на аналогичные формулы для колебаний разного типа симметрии.

Формула (7.4) является основной в валентно-оптической схеме. Для ее применения необходимо знать производные $\frac{\partial \vec{e}_m}{\partial S_k}$. Именно они описывают покачивания молекулы, о которых мы говорили раньше. Вычисление этих производных является самой сложной операцией в валентно-оптической схеме.

Рассмотрим связь между атомами с индексами "0" и "i". Раз-



ность смещений в процессе колебаний будет

$$\Delta\vec{r}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_o . \qquad (7.5)$$

С другой стороны, вектор связи можно записать, как $s_i\vec{e}_i$, и его приращение, как

$$\Delta(s_i\vec{e}_i) = \Delta s_i\vec{e}_i + s_i\Delta\vec{e}_i = \tilde{q}_i\vec{e}_i + s_i\Delta\vec{e}_i . \qquad (7.6)$$

Приравнивая (7.5) и (7.6), найдем

$$\Delta\vec{e}_i = \frac{1}{s_i}(\Delta\vec{r}_i - \tilde{q}_i\vec{e}_i).$$

Знак тильда выделяет из всех естественных координат q_i координаты растяжения связей $\tilde{q}_i$. Учитывая, что, согласно (5.3), $\vec{r}_i = \sum_k \vec{B}'_{ik} q_k$, получим

$$\Delta\vec{e}_i = \frac{1}{s_i}\sum_k (\vec{B}'_{ik} - \vec{B}'_{ok} - \vec{e}_i\delta_{i\tilde{k}})q_k ,$$

и, наконец,

$$\frac{\partial\vec{e}_i}{\partial q_k} = \frac{1}{s_i}(\vec{B}'_{ik} - \vec{B}'_{ok} - \vec{e}_i\delta_{i\tilde{k}}) . \qquad (7.7)$$

Таким образом, мы выразили искомую производную через матрицу B'. Однако эта матрица, как упоминалось в главе 5, непосредственно не вычисляется. Она выражается через легко определяемую матрицу B формулой (5.19):

$$B' = m^{-1}\tilde{B}G^{-1}.$$

Итак, производные $\frac{\partial\vec{e}_i}{\partial q_k}$ полностью определяются механикой колебаний.

Обсуждение изложенного формализма мы снова проведем на примере молекулы воды.

§ 7.2. Расчет интенсивностей для молекулы воды

Согласно основополагающему соотношению валентно-оптической схемы (7.2), для молекулы воды имеем

$$\vec{\mathcal{M}} = \mathcal{M}_1\vec{e}_1 + \mathcal{M}_2\vec{e}_2 . \qquad (7.8)$$

Рассмотрим сначала антисимметричное колебание Q_3 типа B_1. Для перехода от координат симметрии к естественным координатам используем (5.31) и (5.32):

$$q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_1^{A_1} + S_3^{B_1}),$$
$$q_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(S_1^{A_1} - S_3^{B_1}) . \qquad (7.9)$$

Отсюда

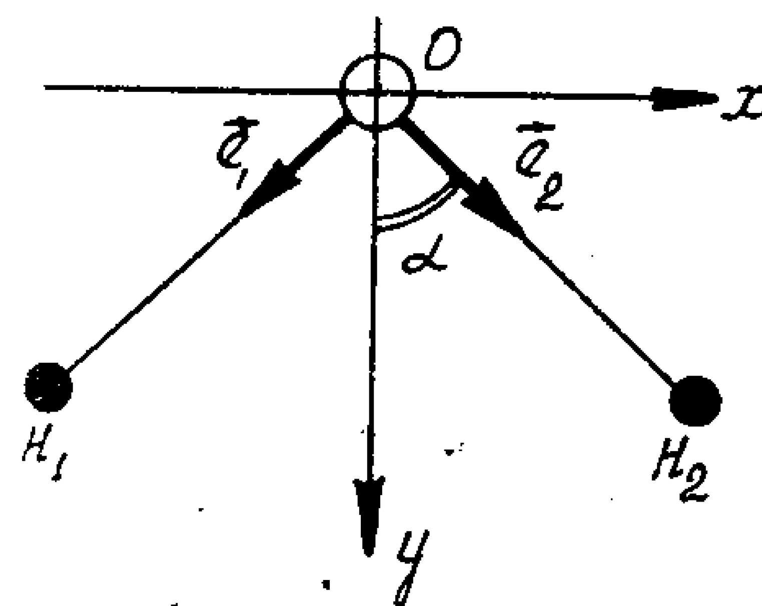
$$\frac{\partial}{\partial S_3} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial}{\partial q_1} - \frac{\partial}{\partial q_2}\right).$$

Подставляя это в (7.4) и учитывая, что для антисимметричного колебания L^s-матрица имеет только один элемент L^s_{33} , получаем

$$\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_3^{B_1}} = L^s_{33}\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\vec{e}_1\left(\frac{\partial\mathcal{M}_1}{\partial q_1} - \frac{\partial\mathcal{M}_1}{\partial q_2}\right) + \vec{e}_2\left(\frac{\partial\mathcal{M}_2}{\partial q_1} - \frac{\partial\mathcal{M}_2}{\partial q_2}\right) + \right.$$
$$\left. + \mathcal{M}_1\left(\frac{\partial\vec{e}_1}{\partial q_1} - \frac{\partial\vec{e}_1}{\partial q_2}\right) + \mathcal{M}_2\left(\frac{\partial\vec{e}_2}{\partial q_1} - \frac{\partial\vec{e}_2}{\partial q_2}\right)\right] =$$
$$= \frac{L^s_{33}}{\sqrt{2}}\left\{(\vec{e}_1 - \vec{e}_2)\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q} - \frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right) + \mathcal{M}\left[\frac{\partial(\vec{e}_1 + \vec{e}_2)}{\partial q_1} - \frac{\partial(\vec{e}_1 + \vec{e}_2)}{\partial q_2}\right]\right\} . \qquad (7.10)$$

Здесь учтена симметрия молекулы H_2O: $\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}_2 = \mathcal{M}$, $\partial\mathcal{M}_1/\partial q_1 = \partial\mathcal{M}_2/\partial q_2 = \partial\mathcal{M}/\partial q$ – производная по "своей" координате и $\frac{\partial\mathcal{M}_1}{\partial q_2} = \frac{\partial\mathcal{M}_2}{\partial q_1} = \frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}$ – по "чужой".

Вычисляем теперь члены с направляющими векторами. Непосредственно из рисунка следует



$$(\vec{e}_1 - \vec{e}_2)_x = -2\sin\alpha \quad (\vec{e}_1 - \vec{e}_2)_y = 0.$$

Что касается производных, связанных с покачиванием, то их нужно находить при помощи формул (7.7) и (5.19). Необходимые для расчетов матрицы B и G мы уже знаем: они задаются формулами (5.24) и (5.26) или (5.36) . Выкладки мы здесь приводить не будем из-за их громоздкости. Читателю их рекомендуется провести самому в качестве хорошего упражнения в матричной технике. Результат таков:

$$\frac{\partial(\vec{e}_1 + \vec{e}_2)_x}{\partial S_3} = -\frac{\sqrt{2}}{s}\frac{2\varkappa\cos^2\alpha}{1 + 2\varkappa\sin^2\alpha}\sin\alpha ,$$

$$\frac{\partial(\vec{e}_1 + \vec{e}_2)_y}{\partial S_3} = 0.$$

Подставляя эти результаты в (7.10), замечаем, что y-овая проекция производной обращается в нуль. Для x-овой проекции получаем окончательно

$$\frac{\partial\mathcal{M}_x}{\partial Q_3^{B_1}} = -\sqrt{2}L^s_{33}\left\{\sin\alpha\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q} - \frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right) + \frac{\mathcal{M}}{s}\frac{2\varkappa\cos^2\alpha}{1 + 2\varkappa\sin^2\alpha}\sin\alpha\right\}. \qquad (7.11)$$

Заметим, что в данном случае член покачиваний очень мал:

$\frac{2\varkappa \cos^2\alpha}{1+2\varkappa \sin^2\alpha} = 0{,}043$. Поэтому его целесообразнее рассчитывать приближенно, в приближении, линейном по $\varkappa$ (см. задачу к этой главе).

Переходим к рассмотрению симметричных колебаний. Действуя аналогичным предыдущему образом и учитывая в соответствии с (5.32), что

$$\frac{\partial}{\partial S_1^{A_1}} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial}{\partial q_1} + \frac{\partial}{\partial q_2}\right); \qquad \frac{\partial}{\partial S_2^{A_1}} = \frac{\partial}{\partial \gamma}$$

(γ - естественная координата изменения валентного угла НОН), получаем из (7.4):

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n^{A_1}} = \left\{\frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{e}_1+\vec{e}_2)\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q} + \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q'}\right) + \mathcal{M}\,\frac{\partial(\vec{e}_1+\vec{e}_2)}{\partial S_1}\right\} L^s_{1n} + \tag{7.12}$$

$$+\left\{(\vec{e}_1+\vec{e}_2)\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \gamma} + \mathcal{M}\,\frac{\partial(\vec{e}_1+\vec{e}_2)}{\partial \gamma}\right\} L^s_{2n}.$$

Здесь n равно I или 2. Далее

$$(\vec{e}_1+\vec{e}_2)_x = 0, \qquad (\vec{e}_1+\vec{e}_2)_y = 2\cos\alpha,$$

$$\frac{\partial}{\partial \gamma}(\vec{e}_1+\vec{e}_2)_x = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial \gamma}(\vec{e}_1+\vec{e}_2)_y = \left(2\frac{\partial}{\partial \gamma}\cos\frac{2\alpha+\gamma}{2}\right)_{\gamma=0} = -\sin\alpha.$$

Поскольку при симметричных колебаниях покачиваний молекулы не происходит

$$\frac{\partial}{\partial S_1^{A_1}}(\vec{e}_1+\vec{e}_2) = 0,$$

что можно подтвердить, конечно, прямым расчетом. Подставляя все это в (7.12), замечаем, что x -овая проекция производной момента обращается в нуль, а для y -овой получается

$$\frac{\partial \mathcal{M}_y}{\partial Q_1^{A_1}} = \sqrt{2}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q} + \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q'}\right)\cos\alpha \cdot L^s_{11} + \left(2\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \gamma}\cos\alpha - \mathcal{M}\sin\alpha\right) L^s_{21}, \tag{7.13}$$

$$\frac{\partial \mathcal{M}_y}{\partial Q_2^{A_1}} = \sqrt{2}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q} + \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q'}\right)\cos\alpha \cdot L^s_{12} + \left(2\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \gamma}\cos\alpha - \mathcal{M}\sin\alpha\right) L^s_{22}.$$

Формулы (7.II) и (7.I3) представляют собой точные результаты валентно-оптической схемы в применении к молекуле воды, и вообще, к нелинейной молекуле типа XY_2. Эти формулы получены впервые Грибовым (см. его книгу (I963), стр.5I). Согласно им, интенсивность трех ИК-полос выражается через четыре электрооптических параметра:

$$\mathcal{M};\ \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q};\ \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q'};\ \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \gamma}.$$

Формулы (7.I3) можно упростить, используя конкретные свойства молекулы воды. Мы уже видели раньше (в параграфе 5.6), что недиагональные элементы L^s_{12} и L^s_{21} много меньше диагональных. В первом приближении ими можно пренебречь, тем самым считая несвязанными валентные и деформационные колебания. Пренебрегая заодно и членом покачиваний в (7.II), получаем для интенсивностей простые одночленные формулы

$$I_s = 2\cos^2\alpha\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q} + \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q'}\right)^2 (L^s_{11})^2,$$

$$I_{as} = 2\sin^2\alpha\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q} - \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial q'}\right)^2 (L^s_{33})^2, \tag{7.14}$$

$$I_{деф} = \left(2\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \gamma}\cos\alpha - \mathcal{M}\sin\alpha\right)^2 (L^s_{22})^2,$$

причем элементы L -матрицы в рассматриваемом приближении даются формулами (5.53). Здесь интенсивность выражена в произвольных единицах. Чтобы перейти к абсолютным значениям коэффициента поглощения, выражения (7.I4) в согласии с определением (2.30) нужно умножить на $\frac{\pi}{c} N \frac{2\pi^2}{3}$.

Формулы (7.I4) и (5.53) уже достаточно просты, чтобы их можно было легко сравнивать с экспериментом. К сожалению, однако, для воды экспериментальные данные по интенсивностям отсутствуют, ибо в парáх интенсивность колебательных переходов распределена по бесчисленному количеству линий вращательной структуры. Спектр значительно упрощается, если воду растворить в малой концентрации в инертном растворителе. Однако и в этом случае наблюдаются вращательные крылья, которые чрезвычайно затрудняют разделение линий симметричных и антисимметричных колебаний (см. главу I0). Поэтому мы приведем данные эксперимента по валентным колебаниям NH_2-группы в соединениях R-NH_2, растворенных в разных растворителях. Молекулы этих соединений велики и не вращаются свободно в растворах. Колебания NH_2 группы описываются приведенными здесь формулами (только μ_0 нужно заменить на μ_N), поскольку они являются характеристическими по частоте и форме (см. гл.8), т.е. не зависят от природы радикала R.

В таблице приведены результаты из работы [I] по валентным

колебаниям аминогруппы молекулы анилина, растворенного в разных растворителях.

Растворитель	ω_{as} $см^{-1}$	$I_{as}\cdot 10^{-4}$ $см^{-2}\,л\cdot моль^{-1}$	ω_s $см^{-1}$	$I_s\cdot 10^{-4}$ $см^{-2}\,л\cdot моль^{-1}$	K_q $\frac{дин}{Å}$	$\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}$ $D/Å$	$\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}$ $D/Å$
гептан	3486	0,295	3400	0,295	6,47	0,9I	0,I4
CCl_4	3480	0,372	3393	0,330	6,45	1,00	0,I2
$CHCl_3$	3475	0,450	3388	0,450	6,44	1,12	0,I8
диоксан	3453	1,40	3367	I,40	6,34	I,96	0,33

В таблице также приведены значения силовой постоянной K_q, вычисленной из формул (5.52) при $A=0$ и электрооптических параметрах, полученных по (7.I4) в предположении $L_{11}\approx L_{33}$. Самым важным следствием приведенного эксперимента является вывод о полном несоответствии нулевого приближения валентно-оптической схемы опыту. В нулевом приближении, когда параметр $\mathcal{M}$ интерпретируется как дипольный момент NH -связи, нужно считать, что $\mathcal{M}$ зависит только от растяжения собственной связи и не зависит ни от растяжения соседней связи NH, ни от изменения валентного угла. Иными словами,

$$\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}\neq 0\,,\quad \frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}=\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial\gamma}=0.$$

Тогда из (7.I4), принимая $L^s_{11}\approx L^s_{33}$ (такое приближение вполне соответствует точности в измерении интегральной интенсивности, которая вряд ли лучше 5%), получаем

$$\frac{I_{as}}{I_s}=tg^2\alpha. \qquad (7.I5)$$

Это соотношение можно считать критерием применимости нулевого приближения валентно-оптической схемы. Поскольку для аминогруппы в парах $2\alpha=$ I06°, согласно (7.I5), должно быть I_{as}/I_s = I,76. Из таблицы же следует, что $I_{as}/I_s\approx 1$ и только в CCl_4 $I_{as}/I_s=$ =I,I3. Для других молекул, растворенных в гептане, по данным тех же авторов, отношение I_{as}/I_s варьируется от I,00 до I,33. Все эти цифры весьма далеки от предсказаний нулевого приближения. Невыполнение соотношения (7.I5) означает, что параметр $\mathcal{M}$ изменяется при растяжении "чужой" связи, т.е. он не может быть свойством данной связи. Действительно, из таблицы следует, что производная

$\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}$ превышает I0% от производной $\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}$. Таким образом, нулевое приближение валентно-оптической схемы является совершенно недостаточным даже для качественного описания интенсивностей. Этот важный (хотя, быть может, и неутешительный) вывод следует также из анализа интенсивностей других молекул (см. книгу Свердлова, Ковнера и Крайнова, стр.I37).

§ 7.3. Валентно-оптическая схема в применении к комбинационному рассеянию

В соответствии с основной идеей валентно-оптической схемы тензор поляризуемости молекулы нужно спроектировать на направления связей

$$\alpha_{ik}=\sum_m\alpha^{(m)}_{ik}. \qquad (7.I6)$$

Величины $\alpha^{(m)}_{ik}$ для "аддитивных" молекул (или в нулевом приближении схемы) имеют смысл поляризуемости отдельных связей. Пользуясь формулой (3.4), можно записать

$$\alpha^{(m)}_{ik}=\sum_\rho\alpha^{(m)}_\rho\binom{m}{\rho i}\binom{m}{\rho k}. \qquad (7.I7)$$

Здесь $\alpha^{(m)}_\rho$ - главные поляризуемости m-той связи, $\binom{m}{\rho i}$ - направляющий косинус между главной осью ρ m-той связи и осью (i) лабораторной системы координат. Валентно-оптическая схема постулирует, что одна из главных осей тензора $\alpha^{(m)}_{ik}$ направлена вдоль связи (а две других перпендикулярны к ней). Подчеркнем еще раз, что, как и в случае дипольного момента, величины $\alpha^{(m)}_\rho$ нельзя понимать, вообще говоря, как главные значения тензора поляризуемости отдельной связи. Эти величины лишь задают некоторое представление тензора поляризуемости молекулы.

Таким образом, в комбинационном рассеянии каждая связь характеризуется в три раза большим числом электродинамических параметров, чем в ИК-поглощении: вместо $\mathcal{M}_m$ и их производных по естественным координатам здесь имеются три главных значения $\alpha^{(m)}_\rho$ и их производные. В результате вместо простых формул Грибова (7.II), (7.I3) для интенсивностей получаются чрезвычайно громоздкие и неудобные выражения. Достаточно сказать, что для молекулы воды только для написания этих формул требуется несколько страниц (см. книгу Свердлова, Ковнера и Крайнова, стр.II5). Связь таких формул с экспериментом можно установить лишь в исключительных случаях. Поэтому

здесь мы не будем входить в подробности.

Интересные и удобопонимаемые выводы удается получить только в нулевом приближении валентно-оптической схемы. В этом случае для чисто деформационных колебаний главные значения тензора поляризуемости связей остаются неизменными, а изменяются лишь направления главных осей, т.е. от колебательных координат зависят только направляющие косинусы $\binom{m}{\rho i}$, но не $\alpha_\rho^{(m)}$. Составим след тензора поляризуемости.

$$b = \sum_i \alpha_{ii} = \sum_m \sum_i \alpha_{ii}^{(m)} = \sum_{m,\rho} \alpha_\rho^{(m)} \underbrace{\sum_i \binom{m}{\rho i}^2}_{1} = \sum_{m,\rho} \alpha_\rho^{(m)} .$$

Таким образом, след не зависит от направляющих косинусов и значит от естественных координат. Поэтому $b' = \frac{\partial b}{\partial Q_n} = 0$, и, согласно формуле Плачека (3.9), получаем правило: степень деполяризации чисто деформационного колебания равна $\frac{6}{7}$ независимо от типа симметрии молекулы. Волькенштейн также показал, что степень деполяризации характеристического валентного колебания отдельной связи не может быть больше $\frac{1}{2}$ (Волькенштейн, Ельяшевич, Степанов, т.2, гл.20, см. также книгу Сущинского, стр.212). Однако мы уже видели, что нулевое приближение валентно-оптической схемы некорректно. Поэтому все эти правила имеют качественный, ориентировочный характер.

§ 7.4. Применение метода парциальных осцилляторов к расчету интенсивностей в ИК-спектрах

Совершенно иной подход к расчету интенсивностей дает метод парциальных осцилляторов. Целью любого полуэмпирического метода расчета интенсивностей является введение таких электрооптических параметров, которые бы отражали структурные особенности молекулы (например, связи, из которых она составлена) и позволяли бы использовать параметры одной молекулы в других молекулах, имеющих те же структурные элементы. Валентно-оптическая схема решает эту задачу в рамках классической механики. Метод парциальных осцилляторов является последовательным квантовомеханическим подходом к той же проблеме. Поэтому в нем отсутствуют такие атрибуты классического описания, как, например, L - матрица формы колебаний. Вместе с тем в теории появляются новые величины и (что самое главное) по-другому определяются электрооптические параметры. Все это открывает новые возможности в методах расчета интенсивностей.

Поскольку в методе парциальных осцилляторов исходное представление построено на волновых функциях $|v_1 \ldots v_n\rangle$, вероятности переходов между разными уровнями будут выражаться через матричные элементы

$$\langle v_1' \ldots v_n' | \hat{\vec{\mathcal{M}}} | v_1 \ldots v_n \rangle ,$$

которые логично назвать парциальными дипольными моментами ($\hat{\vec{\mathcal{M}}}$ - оператор дипольного момента молекулы). Парциальные дипольные моменты и являются электрооптическими параметрами в методе парциальных осцилляторов.

Так, для описания интенсивностей фундаментальных колебаний молекулы воды требуется три электрооптических параметра:

$$\vec{\mathcal{M}}_1 \equiv \langle 000 | \hat{\vec{\mathcal{M}}} | 100 \rangle ,$$
$$\vec{\mathcal{M}}_2 \equiv \langle 000 | \hat{\vec{\mathcal{M}}} | 010 \rangle ,$$
$$\vec{\mathcal{M}}_3 = \vec{\mathcal{M}}_{деф} \equiv \langle 000 | \hat{\vec{\mathcal{M}}} | 001 \rangle .$$

Здесь так же, как и в § 6.4, функции $\psi_1 = |100\rangle$ и $\psi_2 = |010\rangle$ описывают валентные парциальные осцилляторы, а $\psi_3 = |001\rangle$ - деформационный. В нулевом приближении квадраты парциальных дипольных моментов $\vec{\mathcal{M}}_1$, $\vec{\mathcal{M}}_2$ и $\vec{\mathcal{M}}_3$ как раз определяют интенсивность соответствующих переходов (причем, разумеется, $|\vec{\mathcal{M}}_1|^2 = |\vec{\mathcal{M}}_2|^2$. В первом приближении после снятия вырождения и перехода к функциям ψ_s и ψ_{as} в согласии с (6.22a) получим

$$I_{\substack{s \\ as}} = |\langle 000 | \hat{\vec{\mathcal{M}}} | \psi_{\substack{s \\ as}} \rangle|^2 = |\langle 000 | \hat{\vec{\mathcal{M}}} | \frac{1}{\sqrt{2}} (|100\rangle \pm |010\rangle) \rangle|^2 =$$
$$= \frac{1}{2} |\vec{\mathcal{M}}_1 \pm \vec{\mathcal{M}}_2|^2 = \mathcal{M}_0^2 (1 \pm \cos\vartheta_1) \qquad (7.18)$$

Здесь $\mathcal{M}_0 = |\vec{\mathcal{M}}_1| = |\vec{\mathcal{M}}_2|$, а $\vartheta_1 = \vec{\mathcal{M}}_1 \wedge \vec{\mathcal{M}}_2$ - угол между направлениями парциальных моментов $\vec{\mathcal{M}}_1$ и $\vec{\mathcal{M}}_2$. Заметим, что угол ϑ_1 не обязан совпадать с углом ϑ между связями О-Н, поскольку парциальные моменты $\vec{\mathcal{M}}_1$ и $\vec{\mathcal{M}}_2$ не имеют смысла дипольных моментов связей и их направление, вообще говоря, отличается от направления связей. Углы ϑ и ϑ_1 будут совпадать для "аддитивных" молекул, для которых $\vec{\mathcal{M}}(q_1, q_2, \ldots) = \vec{\mathcal{M}}_1(q_1) + \vec{\mathcal{M}}_2(q_2) + \ldots$. Но формула (7.18) верна и в неаддитивном случае.

Итак, в первом приближении интенсивности фундаментальных колебаний описываются формулами

$$I_s = \mathcal{M}_o^2 (1+\cos\vartheta_1)$$
$$I_{as} = \mathcal{M}_o^2 (1-\cos\vartheta_1) \qquad (7.19)$$
$$I_{деф} = \mathcal{M}_{деф}^2$$

Мы видим, что три интенсивности описываются тремя электрооптическими параметрами $\mathcal{M}_o$, $\mathcal{M}_{деф}$ и ϑ_1. Для интенсивностей двух валентных колебаний имеет место соотношение

$$\frac{I_{as}}{I_s} = tg^2\frac{\vartheta_1}{2}, \qquad (7.20)$$

которое похоже на (7.15) в рамках нулевого приближения валентно-оптической схемы. Но если в валентно-оптической схеме для неаддитивных молекул (7.15) не выполнялось, и это означало неравенство нулю производной $\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}$, то в методе парциальных осцилляторов (7.20) выполняется всегда (в первом приближении), а для "неаддитивных" молекул просто $\vartheta_1 \neq \vartheta$. Для сравнения обоих методов приведем таблицу, составленную по результатам работы [1], для интенсивностей валентных колебаний аминогруппы соединений $R-NH_2$, растворенных в гептане.

R	I_{as}/I_s	$\partial\mathcal{M}/\partial q$ Д/Å	$\partial\mathcal{M}/\partial q'$ Д/Å	ϑ_1
C_2H_5	1,33	0,40	0,03	98^0
$(CH_3)_2CH$	1,12	0,46	0,05	93^0
C_6H_5	1,00	0,91	0,14	90^0

Мы видим, что ϑ_1 существенно отличается от угла между NH-связями ($\vartheta = 106^0$).

Во втором порядке теории возмущений, когда мы должны учесть взаимодействие данного уровня со всеми остальными, в выражения для интенсивностей неминуемо войдут всевозможные парциальные моменты общего вида $\langle v_1' \ldots v_n' | \hat{\mathcal{M}} | v_1 \ldots v_n \rangle$. Может показаться, что метод при этом теряет всякую ценность из-за чрезвычайного обилия параметров. Однако здесь надо принять во внимание, что переходы, при которых суммарное квантовое число $v_1 + \ldots + v_n$ изменяется больше, чем на единицу (многоквантовые переходы), соответствуют обертонам и составным тонам, интенсивность которых, как следует из эксперимента, по крайней мере на несколько порядков меньше интенсивности фундаментальных колебаний. Отсюда следует, что парциальные дипольные моменты многоквантовых переходов много меньше, чем у одноквантовых. Поэтому при вычислении интенсивности основных колебаний ими можно пренебречь. Без парциальных моментов многоквантовых переходов нельзя обойтись только при расчете интенсивностей обертонов.

Приступим к конкретному вычислению интенсивностей во втором приближении. Интенсивность n-ого фундаментального колебания равна

$$I_n = |\langle \psi_o^{(2)} | \hat{\mathcal{M}} | \psi_n^{(2)} \rangle|^2.$$

Волновые функции второго приближения $\psi_n^{(2)}$ находятся по формулам теории возмущений

$$\psi_n^{(2)} = \psi_n^{(1)} + \sum_{k\neq n}' \frac{V_{nk}}{E_n - E_k}\psi_k^{(1)}$$

с помощью таблицы энергии, вычисленной в § 6.4:

$$\psi_o^{(2)} = |000\rangle - \frac{b^-}{\omega_1^o+\omega_3^o}(|011\rangle + |101\rangle) - \frac{a^-}{2\omega_1^o}|110\rangle,$$

$$\psi_{деф}^{(2)} = |001\rangle - \frac{b^+}{\omega_1^o-\omega_3^o}(|010\rangle + |100\rangle) - \frac{\sqrt{2}\,b^-}{\omega_1^o+\omega_3^o}(|012\rangle + |102\rangle) - \frac{a^-}{2\omega_1^o}|111\rangle,$$

$$\psi_s^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle + |010\rangle) + \frac{\sqrt{2}\,b^+}{\omega_1^o-\omega_3^o}|001\rangle -$$
$$- \frac{b^-}{\omega_1^o+\omega_3^o}(|021\rangle + \sqrt{2}|111\rangle + |201\rangle) - \frac{a^-}{2\omega_1^o}(|120\rangle + |210\rangle),$$

$$\psi_{as}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|100\rangle - |010\rangle) - \frac{b^-}{\omega_1^o+\omega_3^o}(|021\rangle - |201\rangle) - \frac{a^-}{2\omega_1^o}(|120\rangle - |210\rangle).$$

При вычислении матричных элементов дипольного момента по этим функциям будем оставлять только члены первого порядка малости (т.е. пропорциональные первым степеням параметров $a^\pm$ и $b^\pm$) и опустим парциальные дипольные моменты многоквантовых переходов. При этом следует удержать элементы вида $\langle 0ij | \hat{\mathcal{M}} | 1ij \rangle$, которые имеют порядок величины парциальных моментов одноквантовых пере-

ходов. Действительно, разлагая оператор дипольного момента в ряд по нормальным координатам и ограничиваясь линейными членами, получаем

$$\langle 0ij|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|1ij\rangle = \langle 0ij|\vec{\mathcal{M}}_0 + \sum_n \left(\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n}\right)_0 Q_n + \ldots |1ij\rangle =$$

$$= \left(\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_1}\right)_0 \langle 0|Q_1|1\rangle = \langle 000|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|100\rangle = \vec{\mathcal{M}}_1 .$$

Таким образом, $\langle 110|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|010\rangle = \vec{\mathcal{M}}_1$, $\langle 011|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|010\rangle =$ $= \langle 101|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|100\rangle = \vec{\mathcal{M}}_3$ и т.д. В результате находим

$$\vec{\mathcal{M}}_s = \langle\psi_0^{(2)}|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|\psi_s^{(2)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\left(1-\frac{a^-}{2\omega_1^0}\right)(\vec{\mathcal{M}}_1+\vec{\mathcal{M}}_2) - 2k^-\vec{\mathcal{M}}_3\right],$$

$$\vec{\mathcal{M}}_{as} = \langle\psi_0^{(2)}|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|\psi_{as}^{(2)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(1+\frac{a^-}{2\omega_1^0}\right)(\vec{\mathcal{M}}_1-\vec{\mathcal{M}}_2),$$

$$\vec{\mathcal{M}}_{деф} = \langle\psi_0^{(2)}|\hat{\vec{\mathcal{M}}}|\psi_{деф}^{(2)}\rangle = \vec{\mathcal{M}}_3 - k^+(\vec{\mathcal{M}}_1+\vec{\mathcal{M}}_2),$$

где

$$k^{\pm} = \frac{b^-}{\omega_1^0+\omega_3^0} \pm \frac{b^+}{\omega_1^0-\omega_3^0}.$$

Вводя обозначения $|\vec{\mathcal{M}}_1| = |\vec{\mathcal{M}}_2| = \mathcal{M}$, $|\vec{\mathcal{M}}_3| = m$, $\vec{\mathcal{M}}_1 \widehat{\ } \vec{\mathcal{M}}_2 = \vartheta_1$ и используя симметрию молекулы воды: $\vec{\mathcal{M}}_1 \widehat{\ } \vec{\mathcal{M}}_3 = \vec{\mathcal{M}}_2 \widehat{\ } \vec{\mathcal{M}}_3 = \frac{\vartheta_1}{2}$ — отсюда для интенсивностей фундаментальных колебаний получаем

$$I_s = |\vec{\mathcal{M}}_s|^2 = \left(1-\frac{a^-}{\omega_1^0}\right)\left[\mathcal{M}^2(1+\cos\vartheta_1) - 4k^- m\mathcal{M}\cos\frac{\vartheta_1}{2} + 2k^{-2}m^2\right] =$$
$$= 2\left(1-\frac{a^-}{\omega_1^0}\right)\left(\mathcal{M}\cos\frac{\vartheta_1}{2} - k^- m\right)^2,$$
$$I_{as} = |\vec{\mathcal{M}}_{as}|^2 = 2\left(1+\frac{a^-}{\omega_1^0}\right)\left(\sin\frac{\vartheta_1}{2}\mathcal{M}\right)^2, \qquad (7.21)$$
$$I_{деф} = |\vec{\mathcal{M}}_{деф}|^2 = \left(m - 2k^+ \times \mathcal{M}\cos\frac{\vartheta_1}{2}\right)^2.$$

Параметры k^+ и k^- описывают влияние связи между симметричным валентным и деформационным колебаниями на интенсивности. На основании цифр, приведенных в § 6.4, находим

$$k^+ = 0{,}06; \qquad k^- = 0{,}0006.$$

Таким образом, эта связь несколько изменяет интенсивность деформационного колебания и практически не влияет на интенсивность

валентного. Учитывая малость параметра a^- ($\frac{a^-}{\omega_1^0} = 0{,}0015$), для валентных колебаний приближенно получаем

$$I_s = 2\left(\mathcal{M}\cos\frac{\vartheta_1}{2}\right)^2, \qquad I_{as} = 2\left(\mathcal{M}\sin\frac{\vartheta_1}{2}\right)^2, \qquad (7.22)$$

т.е. соотношение (7.20) выполняется также и во втором порядке теории возмущений.

§ 7.5. Интенсивность обертонов и составных тонов

Мы не будем подробно заниматься вычислением интенсивности обертонов и составных тонов, а отметим только одно принципиальное обстоятельство. Оказывается, в интенсивность составных тонов вносят вклад члены, определяемые всецело электрооптическими параметрами фундаментальных колебаний. Это обстоятельство легко усмотреть на основе валентно-оптической схемы. Интенсивность составного тона определяется второй производной дипольного момента по нормальной координате. Дифференцируя (7.3), получим для нее выражение

$$\frac{\partial^2\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_m \partial Q_n} = \sum_{m,k,\ell}\left\{\vec{e}_m \frac{\partial^2\mathcal{M}_m}{\partial q_k \partial q_\ell} + \frac{\partial\vec{e}_m}{\partial q_\ell}\frac{\partial\mathcal{M}_m}{\partial q_k} + \frac{\partial\vec{e}_m}{\partial q_k}\frac{\partial\mathcal{M}_m}{\partial q_\ell} + \mathcal{M}_m\frac{\partial^2\vec{e}_m}{\partial q_k \partial q_\ell}\right\} L_{kn} L_{\ell m} .$$

Отсюда видно, что даже в отсутствие электрооптической ангармоничности (когда $\frac{\partial^2\mathcal{M}_m}{\partial q_k \partial q_\ell} = 0$), в интенсивности составного тона останутся параметры $\partial\mathcal{M}_m/\partial q_k$ и $\mathcal{M}_m$, определяющие интенсивность фундаментальных колебаний. Члены с этими параметрами пропорциональны производным $\frac{\partial\vec{e}_m}{\partial q_k}$, которые могут быть отличны от нуля даже для гармонических колебаний (при деформационных колебаниях или покачиваниях молекулы при колебании). Таким образом, обертоны и составные тоны будут проявляться в ИК-спектрах даже в отсутствие как электрооптической, так и механической ангармоничности.

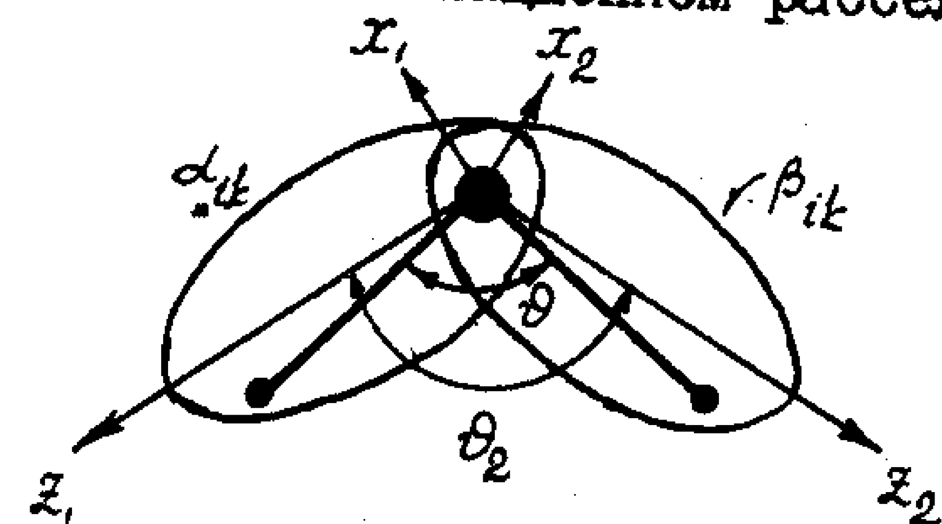
Заметим, что в § 2.2 под электрооптической ангармоничностью мы понимали нелинейную зависимость дипольного момента от нормальных координат, а не от естественных, как здесь. В таком случае вышеприведенные выкладки показывают, что производные $\frac{\partial^2\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n \partial Q_m}$

не обязаны быть близки к нулю, поскольку в них вносят вклад члены, определяющие и производные $\frac{\partial \vec{\mathfrak{M}}}{\partial Q_n}$. Одним словом, проявление обертонов в спектре не является свидетельством ангармоничности колебаний.ж)

Такой же вывод можно сделать и на основе метода парциальных осцилляторов. Дело в том, что волновые функции второго приближения обертонов и составных тонов, вообще говоря, могут содержать примесь волновых функций нулевого приближения фундаментальных состояний. И поэтому выражения для интенсивности составных тонов будут содержать парциальные дипольные моменты основных, одноквантовых переходов. Так, из таблицы энергии для молекулы воды (§ 6.4) видно, что с фундаментальными состояниями |100>, |010>, |001> смешиваются следующие многоквантовые состояния: |012>, |102>, |021>, |201>, |111>, |120> и |210>. Значит, интенсивности этих семи составных тонов будут зависеть от парциальных моментов $\vec{\mathfrak{M}}_1$, $\vec{\mathfrak{M}}_2$ и $\vec{\mathfrak{M}}_3$. Этот вывод сделан для гармонических колебаний, поскольку таблица энергии в § 6.4 вычислена в пренебрежении механической ангармоничностью.

§ 7.6. Вычисление интенсивностей линий комбинационного рассеяния воды методом парциальных осцилляторов

Применение метода парциальных осцилляторов к расчету интенсивностей в комбинационном рассеянии мы проиллюстрируем на молекуле воды, ограничившись только первым приближением. Вводим парциальные тензоры поляризуемости двух валентных осцилляторов



Оси y_1 и y_2 направлены перпендикулярно плоскости рисунка

$$\alpha_{ik} = \langle 000 | \hat{\alpha}_{ik} | 100 \rangle,$$

$$\beta_{ik} = \langle 000 | \hat{\alpha}_{ik} | 010 \rangle,$$

где $\hat{\alpha}_{ik}$ – оператор полной поляризуемости молекулы. В первом приближении в согласии с (6.22а) для поляризуемости симметричного и антисимметричного колебаний получаем

$$(\alpha_{ik})^{\overset{s}{as}} = \langle 000 | \hat{\alpha}_{ik} | \psi^{\overset{s}{as}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{ik} \pm \beta_{ik}) . \quad (7.23)$$

Тензоры α_{ik} и β_{ik} имеют одинаковые главные значения $\alpha_\nu = \beta_\nu$ и отличаются только ориентацией главных осей. Будем вычислять все величины в системе координат (x_1, y_1, z_1) главных осей парциального тензора α_{ik} . Тогда компоненты тензора β_{ik} будут пересчитываться по формуле (3.4):

$$\beta_{ik} = \sum \beta_\nu \, (\nu, i)(\nu, k)$$
$$(\nu = x_2, y_2, z_2 ; \quad i, k = x_1, y_1, z_1),$$

где (ν, i) – направляющие косинусы углов между главными осями тензоров α_{ik} и β_{ik} . Для этих косинусов имеем

$$(x_2, x_1) = -\cos\vartheta_2 \qquad (x_2, y_1) = 0 \qquad (x_2, z_1) = -\sin\vartheta_2$$
$$(y_2, x_1) = 0 \qquad (y_2, y_1) = 1 \qquad (y_2, z_1) = 0$$
$$(z_2, x_1) = -\sin\vartheta_2 \qquad (z_2, y_1) = 0 \qquad (z_2, z_1) = \cos\vartheta_2 .$$

Отсюда для тензора β_{ik} в главных осях тензора α_{ik} получаем

$$\beta_{ik} = \begin{pmatrix} \beta_x \cos^2\vartheta_2 + \beta_z \sin^2\vartheta_2 & 0 & \beta_x \cos\vartheta_2 \sin\vartheta_2 - \beta_z \sin\vartheta_2 \cos\vartheta_2 \\ 0 & \beta_y & 0 \\ \beta_x \cos\vartheta_2 \sin\vartheta_2 - \beta_z \sin\vartheta_2 \cos\vartheta_2 & 0 & \beta_x \sin^2\vartheta_2 + \beta_z \cos^2\vartheta_2 \end{pmatrix}.$$

Учитывая теперь $\alpha_\nu = \beta_\nu$ и (7.23), найдем

$$\alpha_{ik}^{s} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha_x (1+\cos^2\vartheta_2) + \alpha_z \sin^2\vartheta_2 & 0 & (\alpha_x - \alpha_z) \sin\vartheta_2 \cos\vartheta_2 \\ 0 & 2\alpha_y & 0 \\ (\alpha_x - \alpha_z) \sin\vartheta_2 \cos\vartheta_2 & 0 & \alpha_x \sin^2\vartheta_2 + \alpha_z (1+\cos^2\vartheta_2) \end{pmatrix},$$

$$\alpha_{ik}^{as} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \alpha_x (1-\cos^2\vartheta_2) - \alpha_z \sin^2\vartheta_2 & 0 & -(\alpha_x - \alpha_z) \sin\vartheta_2 \cos\vartheta_2 \\ 0 & 0 & 0 \\ -(\alpha_x - \alpha_z) \sin\vartheta_2 \cos\vartheta_2 & 0 & -\alpha_x \sin^2\vartheta_2 + \alpha_z (1-\cos^2\vartheta_2) \end{pmatrix}.$$

Здесь ϑ_2 – угол между главными осями z_1 и z_2 парциальных тензоров α_{ik} и β_{ik} . Этот угол, вообще говоря, не обязан совпадать ни с углом ϑ между связями O–H, ни с углом ϑ_1 между парциальными дипольными моментами $\vec{\mathfrak{M}}_1$ и $\vec{\mathfrak{M}}_2$. Чтобы рассчитать интенсивности, нужно образовать след и анизотропию этих тензоров, причем для недиагонального тензора анизотропия вычисляется по формуле

ж) Подробнее об интенсивности составных тонов см. в книге Грибова (1963), глава 5.

$$q^2=\frac{1}{2}[(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2+(\alpha_{xx}-\alpha_{zz})^2+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2+ +6(\alpha_{xy}^2+\alpha_{yz}^2+\alpha_{xz}^2)] .$$

Проделывая соответствующие выкладки, найдем

$$\left.\begin{aligned} b_s &= \sqrt{2}\, b_o ,\\ q_s^2 &= 2q_o^2-\frac{3}{2}(\alpha_z-\alpha_x)^2\sin^2\vartheta_2 \end{aligned}\right\}, \qquad (7.24)$$

$$\left.\begin{aligned} b_{as} &= 0 ,\\ q_{as}^2 &= \frac{3}{2}(\alpha_z-\alpha_x)^2\sin^2\vartheta_2 \end{aligned}\right\}. \qquad (7.25)$$

Здесь
$$b_o=\alpha_x+\alpha_y+\alpha_z ,$$
$$q_o^2=\frac{1}{2}[(\alpha_x-\alpha_y)^2+(\alpha_x-\alpha_z)^2+(\alpha_y-\alpha_z)^2]$$

есть след и анизотропия отдельного парциального тензора поляризуемости.

Теперь можно вычислить интенсивности. В соответствии с формулами (3.8а) для возбуждения естественным светом получаем

$$J_x^s=12(q_o^2-\delta^2), \qquad J_x^{as}=12\delta^2,$$
$$J_z^s=10b_o^2+14(q_o^2-\delta^2), \qquad J_z^{as}=14\delta^2,$$

где

$$\delta^2\equiv\frac{3}{4}(\alpha_z-\alpha_x)^2\sin^2\vartheta_2 .$$

Суммарные интенсивности

$$I_s=I_x^s+I_z^s=2I_o-26\delta^2,$$
$$I_{as}=I_x^{as}+I_z^{as}=26\delta^2,$$

причем $I_o=5b_o^2+13q_o^2$ – интенсивность рассеяния одним парциальным осциллятором. Мы видим, что связь двух осцилляторов не приводит к изменению суммарной интенсивности рассеяния $I_s+I_{as}=2I_o$. Интенсивность только перераспределяется между симметричным и антисимметричным колебанием, причем интенсивность последнего может обращаться в нуль при $\sin\vartheta_2=0$.

Степень деполяризации антисимметричного колебания

$$\rho_{as}=\frac{I_x^{as}}{I_z^{as}}=\frac{6}{7},$$

т.е. автоматически выполняется правило Плачека. Это является следствием равенства нулю следа тензора антисимметричного колебания. Для симметричного колебания

$$\rho_s=\frac{I_x^s}{I_z^s}=\frac{6(q_o^2-\delta^2)}{5b_o^2+7(q_o^2-\delta^2)}\leq\rho_o ,$$

где

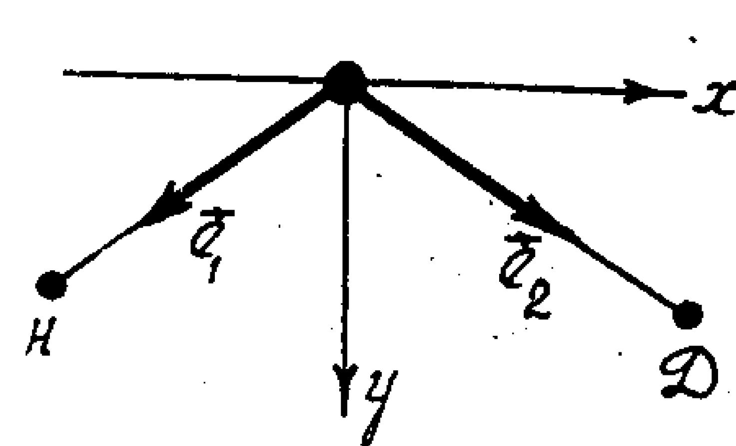
$$\rho_o=\frac{6q_o^2}{5b_o^2+7q_o^2} .$$

Таким образом, для описания трех экспериментально измеримых величин I_s, ρ_s и I_{as} имеется тоже три электрооптических параметра b_o, q_o и δ. Если парциальные тензоры имеют аксиальную симметрию $\alpha_x=\alpha_y$, то $\delta^2=\frac{3}{4}q_o^2\sin^2\vartheta_2$, и тогда можно вычислить угол ϑ_2. К сожалению, в литературе не имеется данных, которые бы позволили применить полученные результаты и получить типичные значения параметров. Это связано с большими трудностями получения спектров комбинационного рассеяния от разбавленных растворов.

Резюмируя применение метода парциальных осцилляторов к расчету интенсивностей, нужно отметить, что он существенно отличается по цели от валентно-оптической схемы. Метод парциальных осцилляторов ставит перед собой задачу возможно более простым способом выразить интенсивности через собственные параметры молекулы – парциальные дипольные моменты и поляризуемости. Из рассмотренных примеров было видно, что число этих параметров как в ИК, так и в КР равняется числу измеряемых величин. С другой стороны, валентно-оптическая схема имеет целью описать интенсивности таким образом, чтобы электрооптические параметры сохранялись в ряду сходных молекул (например, при изотопном замещении). Отсюда следует, что оба метода не исключают друг друга. Если мы хотим проследить, как изменяются парциальные параметры при изотопном замещении, то валентно-оптическую схему нужно применить к методу парциальных осцилляторов.

<u>Задача I</u>. Произвести расчет ИК-интенсивностей фундаментальных колебаний для молекулы HOD при помощи валентно-оптической схемы в линейном по $\varkappa=\frac{m_H}{m_o}$ приближении.

<u>Решение.</u> Прежде всего проделываем самую трудную работу: вычисление производных $\partial\vec{e}_i/\partial q_n$ по (7.7). Обращая G -матрицу



(5.60), с точностью до линейных по $\varkappa$ членов получаем

$$G^{-1} = m_H \begin{Vmatrix} 1-\varkappa & -2\varkappa\cos\vartheta & \frac{2}{3}s\varkappa\sin\vartheta \\ -2\varkappa\cos\vartheta & 2-4\varkappa & \frac{4}{3}s\varkappa\sin\vartheta \\ \frac{2}{3}s\varkappa\sin\vartheta & \frac{4}{3}s\varkappa\sin\vartheta & \frac{2}{3}s^2-\frac{8}{9}\varkappa s^2(1-\cos\vartheta) \end{Vmatrix}.$$

По (5.19) с помощью B-матрицы (5.24) имеем

$$B' = \begin{Vmatrix} \{\vec{e}_1(1-\varkappa)-\vec{f}_1\frac{2}{3}\varkappa\sin\vartheta\} & \{-\vec{e}_1 2\varkappa\cos\vartheta - \vec{f}_1\frac{4}{3}\varkappa\sin\vartheta\} & \{\vec{e}_1\frac{2}{3}\varkappa s\cdot\sin\vartheta - \vec{f}_1[\frac{2}{3}s+\frac{8}{9}s\varkappa(1-\cos\vartheta)]\} \\ \{-\vec{e}_2\cos\vartheta\cdot\varkappa - \vec{f}_2\frac{1}{3}\varkappa\sin\vartheta\} & \{\vec{e}_2(1-2\varkappa)-\vec{f}_2\frac{2}{3}\varkappa\sin\vartheta\} & \{\vec{e}_2\frac{2}{3}s\varkappa\sin\vartheta - \vec{f}_2[\frac{1}{3}s-\frac{4}{9}s\varkappa(1-\cos\vartheta)]\} \\ \{-\vec{e}_1\varkappa\} & \{-\vec{e}_2 2\varkappa\} & \{(\vec{f}_1+\vec{f}_2)\frac{2}{3}s\varkappa\} \end{Vmatrix}.$$

Учитывая (7.7), по формулам (7.4) получаем

$$\left(\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n}\right)_x = \frac{\varkappa}{\sqrt{2}}\frac{\mathcal{M}}{s}\left\{\sin\frac{\vartheta}{2}(1+\cos\vartheta)-\frac{7}{3}\sin\vartheta\cdot\cos\frac{\vartheta}{2}\right\}L^s_{1n} - \frac{\mathcal{M}}{3}\cos\frac{\vartheta}{2}\left[1-\frac{4}{3}\varkappa(1-\cos\vartheta)\right]L^s_{2n} - \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{2\sin\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}-\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right) + \varkappa\frac{\mathcal{M}}{3}\left[3\sin\frac{\vartheta}{2}(1+\cos\vartheta)-\frac{5}{3}\sin\vartheta\cos\frac{\vartheta}{2}\right]\right\}L^s_{3n};$$

$$\left(\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n}\right)_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{2\cos\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}+\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right)+\varkappa\frac{\mathcal{M}}{s}\left[3\cos\frac{\vartheta}{2}(1-\cos\vartheta)-\frac{5}{3}\sin\vartheta\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}\right]\right\}L^s_{1n} + \left\{2\cos\frac{\vartheta}{2}\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial\gamma}+\mathcal{M}\left[\frac{4}{3}\sin\vartheta\cdot\cos\frac{\vartheta}{2}-\left(1+\frac{4}{3}\varkappa(1+\cos\vartheta)\right)\right]\right\}L^s_{2n} + \frac{1}{\sqrt{2}}\varkappa\frac{\mathcal{M}}{s}\left\{\cos\frac{\vartheta}{2}(\cos\vartheta-1)-\frac{1}{3}\sin\vartheta\cdot\sin\frac{\vartheta}{2}\right\}L^3_{3n}.$$

Здесь матрица задана в S-представлении, которое по-прежнему связано с q-представлением формулами (5.31), но координаты S не имеют уже смысла координат симметрии. Эти весьма громоздкие формулы заменяют формулы Грибова (7.11) и (7.13) для H_2O.

В нулевом приближении $(\varkappa=0)$

$$\left(\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n}\right)_x = -\frac{\mathcal{M}}{3}\cos\frac{\vartheta}{2}L^s_{2n} - \sqrt{2}\sin\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}-\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right)L^s_{3n}$$

$$\left(\frac{\partial\vec{\mathcal{M}}}{\partial Q_n}\right)_y = \sqrt{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}+\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right)L^s_{1n} + \left\{2\cos\frac{\vartheta}{2}\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial\gamma}+\mathcal{M}\left(\frac{4}{3}\sin\vartheta\cdot\cos\frac{\vartheta}{2}-1\right)\right\}L^s_{2n}.$$

В молекуле HOD собственные частоты сильно отличаются друг от друга. Поэтому в нулевом приближении оба валентных и деформационный осцилляторы можно считать не связанными друг с другом, т.е. пренебречь недиагональными элементами в $\mathcal{F}$-матрице. Поэтому в q-представлении L-матрица диагональна и, согласно (5.12), равна $L^q_{11}=\frac{\omega_{OH}}{\sqrt{k_q}}$; $L^q_{22}=\frac{\omega_{OD}}{\sqrt{k_q}}$; $L^q_{33}=\frac{\omega_{деф}}{\sqrt{k_\gamma}}$. По $L^s=\tilde{C}L^q$ получаем

$$L^s_{ik} = \begin{Vmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega_{OH}}{\sqrt{k_q}} & \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega_{OD}}{\sqrt{k_q}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\omega_{деф}}{\sqrt{k_\gamma}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega_{OH}}{\sqrt{k_q}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{\omega_{OD}}{\sqrt{k_q}} & 0 \end{Vmatrix}.$$

Тогда

$$\frac{\partial\mathcal{M}_x}{\partial Q_1} = -\sin\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}-\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right)\frac{\omega_{OH}}{\sqrt{k_q}}, \qquad \frac{\partial\mathcal{M}_y}{\partial Q_1} = \cos\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}+\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right)\frac{\omega_{OH}}{\sqrt{k_q}},$$

$$\frac{\partial\mathcal{M}_x}{\partial Q_2} = \sin\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}-\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right)\frac{\omega_{OD}}{\sqrt{k_q}},$$

$$\frac{\partial\mathcal{M}_y}{\partial Q_2} = \cos\frac{\vartheta}{2}\left(\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q}+\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial q'}\right)\frac{\omega_{OD}}{\sqrt{k_q}},$$

$$\frac{\partial\mathcal{M}_x}{\partial Q_3} = -\frac{\mathcal{M}}{3}\cos\frac{\vartheta}{2}\cdot\frac{\omega_{деф}}{\sqrt{k_q}},$$

$$\frac{\partial\mathcal{M}_y}{\partial Q_3} = \left\{2\cos\frac{\vartheta}{2}\frac{\partial\mathcal{M}}{\partial\gamma}+\mathcal{M}\left(\frac{4}{3}\sin\vartheta\cos\frac{\vartheta}{2}-1\right)\right\}\frac{\omega_{деф}}{\sqrt{k_\gamma}}.$$

Сравнивая это с формулами (7.14), получаем из $I_n = \left(\frac{\partial \mathcal{M}_x}{\partial Q_n}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{M}_y}{\partial Q_n}\right)^2$:

$$\left[I_{OH}\frac{k_q}{\omega_{OH}^2}\right]_{HOD} = \left[I_{OD}\frac{k_q}{\omega_{OD}^2}\right]_{HOD} = \left[\frac{I_s}{2(L_{11}^s)^2} + \frac{I_{as}}{2(L_{33}^s)^2}\right]_{H_2O}.$$

И совсем грубо

$$\left[\frac{I_{OD}}{I_{OH}}\right]_{HOD} = \left[\frac{\omega_{OD}^2}{\omega_{OH}^2}\right]_{HOD} \approx \frac{1}{2}$$

$$[I_{OH}]_{HOD} \approx 2[I_{OD}]_{HOD} \approx \left[\frac{I_s + I_{as}}{2}\right]_{H_2O}.$$

Полезные соотношения!

Задача 2. Получить последнее соотношение задачи № I методом парциальных осцилляторов.

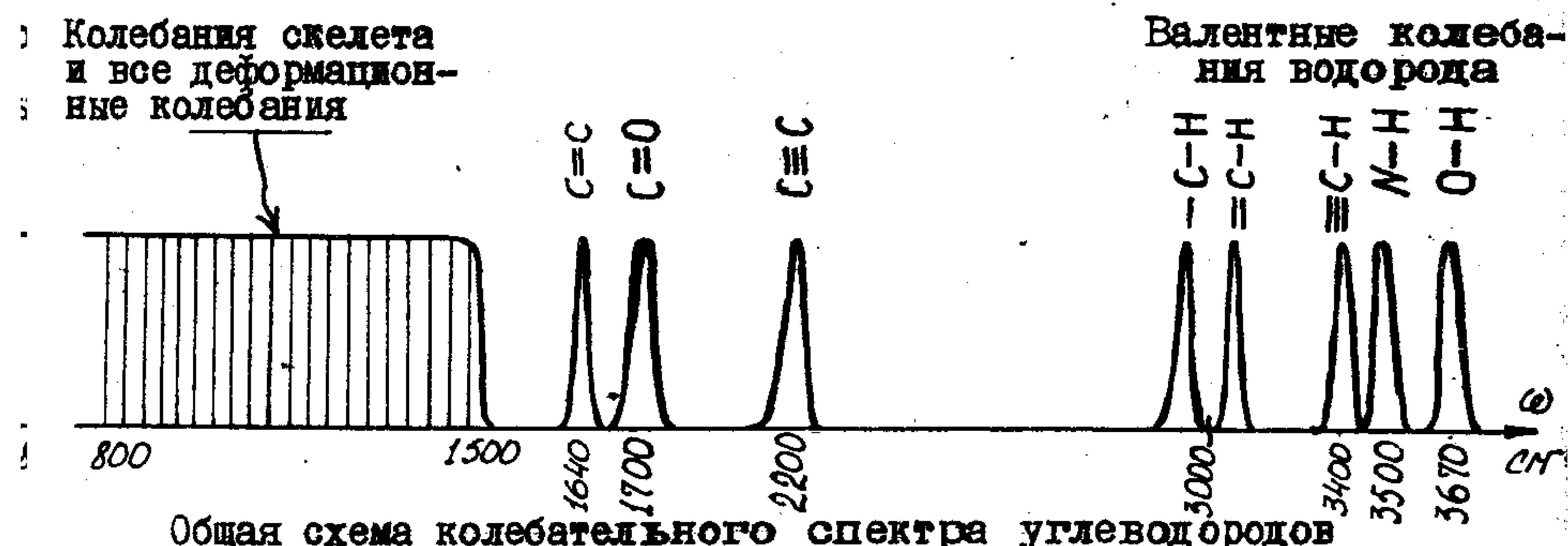
Глава 8

ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ГРУППИРОВКИ И ЧАСТОТЫ

При экспериментальном исследовании колебательных спектров большого числа углеводородов было обнаружено, что частоты некоторых группировок таких, как $-CH_3$ или $-C=C-$, очень мало изменяются при переходе от одной молекулы к другой. Иными словами, частоты этих групп практически не зависят от их окружения в молекуле. Такие группировки принято называть характеристическими, а их частоты - характеристическими частотами. Именно на существовании характеристических частот основаны многочисленные применения колебательной спектроскопии для исследования структуры молекул, а также для качественного и количественного анализа вещества. Однако общего, компактного теоретического описания явления характеристичности не существует, и поэтому в данной главе мы ограничимся только некоторыми качественными соображениями.

Прежде всего ясно, что частоты какой-либо группы будут характеристичны лишь в том случае, когда они сильно отличаются от собственных частот оставшейся части молекул. Если это условие не выполняется, то вследствие резонанса колебания двух частей молекулы будут перемешиваться, и, следовательно, колебания данной группы будут сильно зависеть от окружения. Рассмотрим группу $C-X$ в углеводородной молекуле. Ее колебания будут характеристичными, если их частоты сильно отличаются от всевозможных частот углеводородного скелета. Частоты валентных колебаний $C-C$, а также всевозможных деформационных колебаний $C-C-C$, $C-C-H$, $H-C-H$ углеводородной цепочки расположены в довольно узком интервале $\sim$ 800 ÷ ÷ 1500 см$^{-1}$. Для того, чтобы собственная частота группы $C-X$ не попала в этот интервал, нужно, чтобы группа $C-X$ сильно отличалась от фрагмента $C-C$ либо по приведенной массе, либо по сило-

ой постоянной. Первый случай реализуется для валентных колебаний групп $C-H$ или $N-H$. Приведенная масса таких осцилляторов практически совпадает с массой атома водорода $m = \frac{m_H m_C}{m_H + m_C} \approx m_H$ и значительно меньше приведенной массы осцилляторов $C-C$. Вследствие это частоты валентных колебаний с участием атома водорода сильно отличаются от частот углеводородного скелета и располагаются вбли 3000 см$^{-1}$. В результате колебательный спектр углеводородов име весьма своеобразный вид.



Общая схема колебательного спектра углеводородов

насыщенных углеводородах, не содержащих двойных связей, в широкой области частот I400 ÷ 2800 см$^{-1}$ не может находиться никаких фундаментальных частот. Здесь могут располагаться лишь слабые линии обертонов и составных тонов.

Вследствие большого удаления от частот углеводородного скелета частоты валентных колебаний $X-H$ обладают высокой степенью характеристичности. Более того, у этих колебаний характеристичной является не только частота. Действительно, при колебании осцилляторов $C-H$ или $N-H$ тяжелый атом практически не смещается (это является следствием того, что $m_{прив} \approx m_H$). Но именно через этот атом группа $X-H$ подсоединена к остальной части молекулы. Значит, колебание осциллятора $X-H$ не передается на остальную часть молекулы, оно полностью локализовано на группе $X-H$. То же самое можно сказать относительно валентных колебаний групп CH_2 и CH_3. Полная локализация колебаний на этих группах означает, что все свойства колебаний не зависят от окружения. Значит, для таких групп характеристичными являются не только частоты, но и формы колебаний (вполне характеристические колебания). Поскольку форма колебания (L-матрица) определяет интенсивность в ИК или в КР, то у

таких колебаний характеристической является также и интенсивность.

Полная характеристичность валентных колебаний $X-H$ широко используется в структурном анализе. Если мы, к примеру, выделим линии колебаний групп $-CH_2$ и $-CH_3$, то вследствие характеристичности интенсивности их интенсивность будет пропорциональна числу этих групп в молекуле. На этой основе можно проводить анализ разветвлений в углеводородной цепи, что имеет практическое значение при определении состава нефти и нефтяных продуктов. Из приведенной выше схемы колебательного спектра углеводородов видно, что частоты разных типов осцилляторов $X-H$ очень четко разделяются. Например, валентное колебание осциллятора $C-H$, расположенного при одинарной связи $C-C$, имеет частоту всегда в интервале 2800 ÷ 2980 см$^{-1}$, в то время как тот же осциллятор вблизи двойной связи $C=C$ (как в ароматических соединениях) имеет частоту всегда больше 3000 см$^{-1}$, в интервале 3000 ÷ 3100 см$^{-1}$. Присутствие линии в интервале частот 3600 ÷ 3700 см$^{-1}$ несомненно означает, что в молекуле имеется гидроксильная группа $O-H$ и т.д.

При увеличении кратности связи взаимодействие между атомами увеличивается, и силовая постоянная растяжения связи возрастает. Поэтому частоты валентных колебаний групп $-C=C-$, $>C=O$, $-C \equiv C-$ и т.д. заметно превышают частоты углеводородного скелета (см. схему) и приобретают свойство характеристичности. Однако характеристичность колебаний кратных связей значительно хуже, чем колебаний водорода. Это происходит потому, что атомы, через которые группа связана с остальной частью молекулы, теперь смещаются при колебаниях группы и передают колебания другим осцилляторам молекулы. Тем не менее, опыт показывает, что связь колебаний кратных связей с колебаниями скелета оказывается слабой, в результате чего частота колебания кратных связей очень слабо зависит от окружения. Например, для насыщенных кетонов CH_3COR имеем

R	$\nu(C=O)$
CH_3	I708 см$^{-1}$
C_2H_5	I7I2
C_3H_7	I7I0
C_4H_9	I709
C_9H_{19}	I7I0

Таким образом, частота колебания $C=O$ практически не зависит от массы радикала R и составляет в среднем I7I0 ± 2 см$^{-1}$. Однако поскольку колебание $C=O$ не является вполне характеристичным,

такое хорошее постоянство частоты наблюдается только в ряду родственных соединений. Достаточно перейти от насыщенных кетонов к насыщенным альдегидам $R-C\leq^{H}_{O}$, чтобы частота колебания $C=O$ стала $\sim$ 1730 см$^{-1}$. Это изменение частоты связано с изменением формы колебания $C=O$ вследствие присутствия вблизи легкого атома водорода. Тем не менее, изменение частот колебаний кратных связей за счет кинематической связи с другими осцилляторами всегда остается малым и не превышает 10 - 20 см$^{-1}$.

Неполная характеристичность таких колебаний наиболее отчетливо проявляется не в частоте, а в интенсивности. Связь колебаний значительно сильнее сказывается на форме (и значит на интенсивности) колебаний, чем на их частоте. Это можно усмотреть уже из простейших формул, описывающих взаимодействие двух осцилляторов. Если связь колебаний невелика, т.е. $\Delta^2 \gg 4V^2$, то из (6.2) и (6.3) разложением в ряд получаем

$$\omega_1 = \tilde{\omega}_1 \left(1 + \frac{V^2}{\tilde{\omega}_1 \Delta}\right)$$

$$|C_1^{(2)}|^2 = \frac{V^2}{\Delta^2}.$$

Здесь $\Delta = \tilde{\omega}_1 - \tilde{\omega}_2$, $\tilde{\omega}_1$ и $\tilde{\omega}_2$ - парциальные частоты двух осцилляторов до включения взаимодействия V. Коэффициент $|C_1^{(2)}|^2$ показывает вес колебания осциллятора ω_2 в возмущенном колебании осциллятора ω_1, т.е. искажение формы колебания. Из формул видно, что искажение формы колебания значительно больше относительного возмущения частоты, если $\frac{\Delta}{\tilde{\omega}_1} \ll 1$:

$$\frac{V^2}{\tilde{\omega}_1 \Delta} = \frac{V^2}{\Delta^2} \cdot \frac{\Delta}{\tilde{\omega}_1} \ll \frac{V^2}{\Delta^2} \equiv |C_1^{(2)}|^2.$$

Итак, мы показали, что интенсивность более чувствительна к связи колебаний, чем частота, если выполняются условия

$$\tilde{\omega}_1 \gg \Delta \gg 2V.$$

Для колебаний кратных связей $\tilde{\omega}_1 \approx 2000$ см$^{-1}$, $\Delta \approx 200$ см$^{-1}$, $2V \sim 50$ см$^{-1}$. Таким образом, колебания кратных связей характеристичны по частоте, но не характеристичны по интенсивности.

Такое же утверждение справедливо для валентных колебаний групп $C\text{-}Hal$, частоты которых вследствие большой массы атомов галоидов лежат ниже частот углеводородного скелета: $C\text{-}Cl \sim$ 700 см$^{-1}$; $CBr \sim$ 600 см$^{-1}$; $C\text{-}J \sim$ 500 см$^{-1}$.

Что касается частот, лежащих в интервале частот углеводородного скелета 800 $\div$ 1500 см$^{-1}$, то они не могут быть характеристичными ни по частоте, ни по форме. В частности, деформационные колебания $H\text{-}C\text{-}H$, имеющие частоту 1350 - 1450 см$^{-1}$, характеристическими не являются. Тем не менее, некоторые группы, частоты которых попадают в эту область, можно уверенно идентифицировать по спектру. Речь идет о колебаниях полярных групп типа связи $C\text{-}F$ или эфирной группировки $C\text{-}O\text{-}C$ дипольные моменты (а, следовательно, и $\frac{\partial \vec{M}}{\partial Q}$) которых значительно больше, чем у связей углеводородного скелета. Поэтому линии поглощения этих групп выделяются среди линий каркаса своей повышенной интенсивностью. Так, интенсивная линия в области 1100-1200 см$^{-1}$ в ИК-спектре с большой вероятностью свидетельствует о присутствии в молекуле эфирной группировки. В спектрах комбинационного рассеяния такая закономерность не действует. Здесь, наоборот, интенсивность рассеяния падает с ростом полярности связи. Это можно понять, рассмотрев предельный случай чисто полярной связи, например, Na^+Cl^-. В этом случае эллипсоид электронной поляризуемости закреплен на ионе Cl^- и перемещается как целое, при его колебании. Поэтому $\partial\alpha/\partial Q = 0$ и колебание чисто полярной связи не проявляется в КР. При ковалентной связи эллипсоид поляризуемости "натянут" на два атома и поэтому деформируется при их колебаниях: $\partial\alpha / \partial Q \neq 0$.

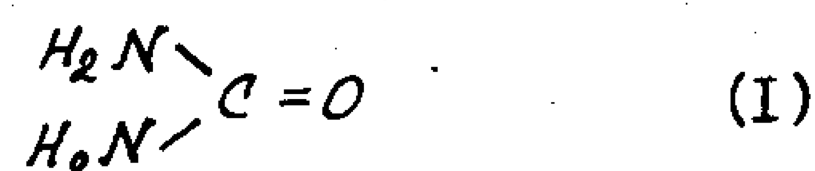
Следует отметить, что наряду с линиями, характеристичными в описанном выше смысле, в практике структурного анализа широко используются спектральные признаки, обладающие лишь относительной характеристичностью, т.е. характерные только в определенном узком кругу соединений. Например, у бизамещенных бензолов имеются характерные линии (в низкочастотной области спектра) для орто-, мета- и пара-замещения. В классе парафинов можно выделить частоты, характерные для четвертичных атомов углерода $C-\overset{C}{\underset{C}{C}}-C$ смежных третичных атомов $\underset{C}{C}-\underset{C}{C}-C-C$ и т.д. Естественно, что эти относительные признаки теряют свою информационную силу при переходе к "чужому" классу соединений. Большое количество относительно характеристических признаков для различных классов органических соединений описано и систематизировано в двух книгах Беллами.

Остановимся теперь на отклонениях от характеристичности, обусловленных изменением природы химической связи. Они часто возника-

ют, когда молекула содержит π -связи. Например, если электроны группы $C=O$, которая, как мы видели, была характеристична по частоте в насыщенных углеводородах, взаимодействуют с другими неподеленными электронами молекулы, то характеристичность $C=O$ -группы нарушится. Вследствие взаимодействия изменятся все свойства $C=O$ группы и, в частности, силовая постоянная связи $C=O$. Такое взаимодействие возникает, если в молекуле имеются другие группы с двойными связями или гетероатомы с неподеленными электронами. Масштаб нарушения характеристичности частоты виден из следующих цифр:

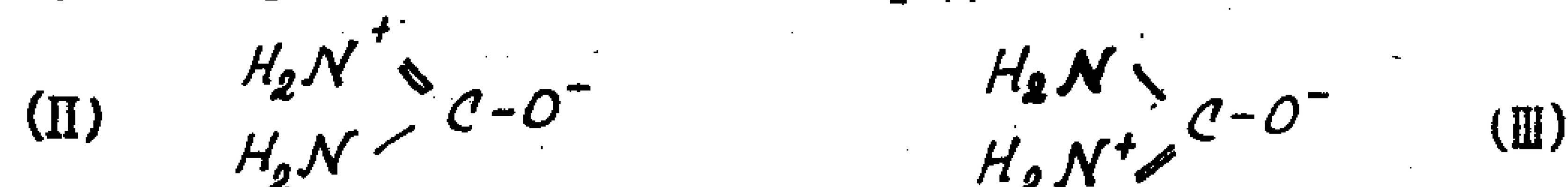
	$\nu(C=O)$
$C_6H_5COC_6H_5$	1653 см$^{-1}$
NH_2CONH_2	1655
$ClCOCl$	1810

Объяснить направление изменения частоты колебания $C=O$ от невозмущенного значения 1710 см$^{-1}$ легче всего при помощи простейшего квантово-химического приближенного метода валентных структур. Так, для молекулы мочевины наряду с основной структурой



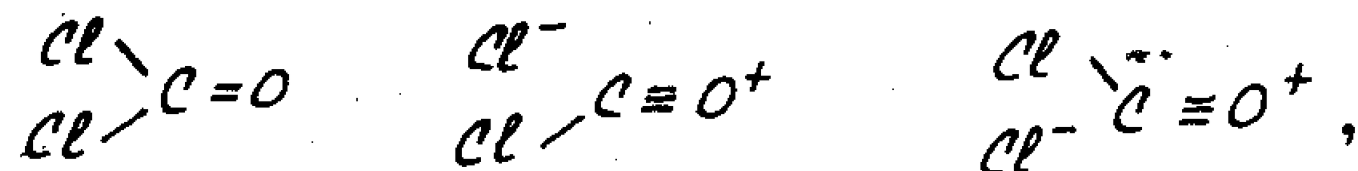
(I)

нужно учесть две "возбужденные" структуры, соответствующие переносу электрона с азота на кислород:

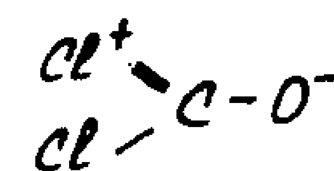


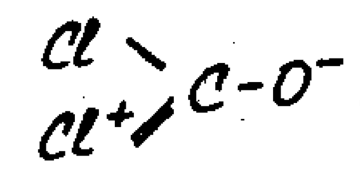
(II) (III)

Волновая функция молекулы является суперпозицией волновых функций этих структур. В результате кратность связи $C=O$ понижается, а, значит, уменьшается ее силовая постоянная и частота ее валентного колебания. Аналогично в молекуле фосгена нужно учесть три структуры



которые соответствуют увеличению кратности $C=O$ связи и повышению частоты колебания $\nu(C=O)$. С другой стороны, направление смещения частоты $\nu(C=O)$ может дать информацию о характере взаимодействия $C=O$ -группы. Например, для фосгена можно было бы нарисовать и структуры, соответствующие переносу электрона с хлора на кислород:





Однако такие структуры описывают понижение кратности $C=O$ -связи, то противоречит повышенному значению частоты $\nu(C=O)$ 1810 см$^{-1}$. Значит, эти структуры энергетически не выгодны.

Очень своеобразно взаимодействие двойных связей (сопряжение) проявляется в спектрах комбинационного рассеяния. Если связи не взаимодействуют, как в молекуле $C=C-C-C-C=C$, то наблюдается аддитивность интенсивности линии валентного колебания $C=C$ с частотой 1640 см$^{-1}$. При сопряжении аддитивность сильно нарушается.

	$\nu(C=C)$, см$^{-1}$	$I(C=C)$	$\rho(C=C)$	Число сопр. связей
$C=C-C-C-C$	1642	1	0,11	1
$C-C=C-C=C$	1657, 1668	18	0,33	2
$C-C=C(C)-C=C-C(C)=C-C$	1593, 1629, 1648	150	0,43	3
Витамин А-ацетат	-	1200	-	5
β-Каротин	-	200000	-	11

Мы видим, что при сопряжении двух связей $C=C$ интенсивность линии КР увеличивается, примерно, на порядок больше, чем следует из аддитивности, а при сопряжении трех связей - на два порядка. Такое яркое отклонение от аддитивности получило в литературе название явления аномальных интенсивностей. Его объяснение заключается в том, что при сопряжении π -облака отдельных $C=C$ -связей обобществляются в единую π -систему



Поляризуемость молекулы при этом резко увеличивается, поскольку π -электрон под действием поля может смещаться вдоль всей π -системы. Ясно также, что одновременно увеличится и анизотропия тензора поляризуемости, поскольку подвижность электрона увеличивается только вдоль цепи сопряжения. Увеличение анизотропии проявляется в росте степени деполяризации ρ линии КР, которое идет па-

раллельно с усилением сопряжения.

Заметим, что такое сильное нарушение характеристичности в интенсивности очень слабо проявляется в изменении частот. Линия валентного колебания связи $C=C$ расщепляется из-за снятия вырождения, и сдвиг центра мультиплета относительно частоты невозмущенной связи 1642 см$^{-1}$ может служить мерой изменения ее механических свойств при сопряжении. При сопряжении двух связей этот сдвиг составляет всего 10,5 см$^{-1}$, т.е. 0,6% от значения частоты. Причина такого различия ясна. Силовая постоянная определяется в основном сильным взаимодействием σ -электронов, и на нее изменение в π-системе сказывается очень слабо. Наоборот, в поляризуемость дают основной вклад электроны π-системы, слабо связанные с ядрами и легче возбуждаемые внешним полем. Из всего этого ясно, что в КР при сопряжении сохраняется характеристичность по частоте, но не по интенсивности.

Чрезвычайная чувствительность интенсивности линий КР к сопряжению позволяет исследовать очень тонкие эффекты, влияющие на нее. Для иллюстрации этого тезиса рассмотрим следующие данные:

Молекула	$I(C=C)$	ρ
$C=C-C-C-C$	1	0,1
$C-C=C-C=C-C$	18	0,35
$C-C(C)=C-C=C$	11	0,33
$C=C(C)-C=C(C)-C$	6	0,30
(бензол)	6,5	0,15

Мы видим, что разветвление углеродной цепи уменьшает сопряжение. Это связано со стерическими эффектами разветвления, которые отклоняют двойные связи от коллинеарности. Это объяснение хорошо коррелирует с поведением степени деполяризации: чем более изогнута цепь сопряжения, тем меньше ρ, т.е. тем более изотропен тензор поляризуемости.

Задача. На основании изменения степени деполяризации линии КР колебания связи $C=C$ при переходе от изолированной связи ($\rho=0,1$) к сопряженной ($\rho=0,35$) вычислить изменение отношения главных осей тензора производной поляризуемости этого колебания.

Решение.

Предполагаем, что эллипсоид производной поляризуемости симметричен относительно направления связи ($\alpha_\eta=\alpha_\zeta$, ось ξ направлена вдоль связи). Тогда

$$b^2=\alpha_\xi^2(1+2\varkappa)^2 \qquad \varkappa=\frac{\alpha_\eta}{\alpha_\xi}.$$
$$g^2=\alpha_\xi^2(1-\varkappa)^2$$

Из формулы Плачека для степени деполяризации (3.9) находим

$$\varkappa=\frac{\sqrt{B}-1}{2+\sqrt{B}}, \qquad B=\frac{6}{5}\left(\frac{1}{\rho}-\frac{7}{6}\right)$$

(второе решение со знаком "-" перед корнем нефизично, ибо дает $|\varkappa|>1$). Значит

для одинарной связи $\varkappa=0,43$,

для двух сопряженных связей $\varkappa=0,12$.

Эллипсоид вытягивается в 3,5 раза.

Глава 9

ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Рассматривая колебания молекулы, мы до сих пор считали каждую молекулу изолированной, т.е. пренебрегали влиянием на ее колебания взаимодействий с другими молекулами. Такую ситуацию можн считать в какой-то степени реальной только в разряженных газах. Но для того, чтобы описать реальный колебательный спектр в конде сированной среде (мы будем в основном заниматься жидкостью), уче межмолекулярных взаимодействий совершенно необходим. Этот учет может быть проведен разными способами в зависимости от природы явления. Если параметр спектра определяется энергией взаимодейст- вия атомов (прежде всего – это частота собственных колебаний), т межмолекулярные взаимодействия можно рассматривать как слабые возмущения к картине изолированной молекулы, поскольку их энергия много меньше энергии химической связи. Однако существуют такие спектральные характеристики, которые в принципе невозможно получить, рассматривая изолированную молекулу. В главе 2 мы уже видели, что температурное поведение интенсивности ИК и КР спектров в жидкости резко противоречит теории для изолированных молекул. Другим параметром, целиком определяющимся межмолекулярными взаимодействиями, является форма спектральных линий. Форма линии является мощным инструментом изучения межмолекулярных взаимодействий методами спектроскопии. Поэтому бóльшая часть этой главы посвящена теории формы линии.

Наконец, необходимо сделать одно замечание. Рассмотрение межмолекулярных взаимодействий в жидкости в настоящее время не может быть полным, поскольку последовательной теории жидкого состояния не существует. Поэтому наше изложение будет в значительной степени качественным и будет следовать логике спектроскопического экс-

римента, а не логике физики жидкого состояния.

§ 9.1. Классификация и проявление ван-дер-ваальсовских взаимодействий

Межмолекулярные взаимодействия можно разделить на универсальные и специфические. К первым относятся ван-дер-ваальсовские взаимодействия, которые свойственны всем без исключения молекулам и среднее действие которых можно описать как влияние среды на всю молекулу. Специфические взаимодействия (наиболее ярким из которых является водородная связь – см. гл.10), напротив, действуют только между определенными группами молекул, возмущают в основном эти группы и отсутствуют, если этих групп нет.

Важнейшими видами ван-дер-ваальсовских взаимодействий являются следующие:

1) Диполь – дипольное взаимодействие. Оно возникает, если две взаимодействующие молекулы имеют дипольные моменты $\mathcal{M}_i$ и $\mathcal{M}_k$. Средняя энергия такого взаимодействия (при $|u| > kT$) записывается, как

$$u = -f(T)\frac{\mathcal{M}_i \mathcal{M}_k}{R^3},$$

где R – расстояние между молекулами. Диполь-дипольные взаимодействия стремятся ориентировать взаимодействующие диполи, поэтому их называют еще ориентационными взаимодействиями. Фактор $f(T)$ как раз описывает среднюю ориентацию диполей. Он зависит от температуры, поскольку тепловое движение стремится разупорядочить диполи. Если энергия взаимодействия мала $(|u| \ll kT)$, то диполи в основном разупорядочены, и тогда

$$u = -\frac{2}{3R^6}\frac{\mathcal{M}_i^2 \mathcal{M}_k^2}{kT}.$$

2) Индукционное взаимодействие. Оно возникает в результате поляризующего действия диполя $\mathcal{M}_i$ одной молекулы на электронную оболочку другой, в результате чего в ней индуцируется дипольный момент $\sim \alpha_k \mathcal{M}_i$ (α_k – поляризуемость). Поэтому средняя энергия такого взаимодействия равна

$$u = -\frac{2}{R^6}\alpha_k \mathcal{M}_i^2.$$

3) Дисперсионное (лондоновское) взаимодействие. Оно не имеет классического аналога, и его обычно для наглядности интерпретиру-

ют как взаимодействие диполей, индуцированных в паре молекул виртуальными дипольными моментами партнера. Приближенное выражение для энергии взаимодействия имеет вид

$$u = -\frac{3}{2R^6} \cdot \frac{I_i I_k}{I_i + I_k} \alpha_i \alpha_k ,$$

где I_i и I_k – потенциалы ионизации молекул. Дисперсионное взаимодействие действительно является универсальным. В него вступают все без исключения молекулы независимо от того, имеют они или нет дипольный момент. Другой особенностью дисперсионных взаимодействий является их аддитивность (энергия взаимодействия многих молекул есть сумма энергий взаимодействия пар) и независимость от температуры.(Более подробные сведения о ван-дер-ваальсовых взаимодействиях см. в книге Гиршфельдера, Кертисса и Берда).

Приведенные формулы описывают взаимодействие пары молекул. В жидкости нужно учесть влияние всех молекул среды на данную молекулу. Но поскольку энергия взаимодействия быстро убывает с расстоянием $\left(\frac{1}{R^6}\right)$ достаточно учесть только ближайшие молекулы. Число ближайших соседей (координационное число) можно принять равным 10, ибо оно есть 12 при плотной упаковке одинаковых шаров. Тогда для суммарной энергии взаимодействия одной молекулы со средой получаются цифры порядка 2-5 ккал/моль. Это значительно меньше энергии химической связи (~ 100 ккал/моль).

Наиболее просто наблюдаемым и лучше всего исследованным проявлением ван-дер-ваальсовских взаимодействий является сдвиг линий ИК-поглощения или комбинационного рассеяния. Для неполярных веществ, когда играют роль в основном дисперсионные взаимодействия, частота в жидкости всегда оказывается меньше, чем в газе. Сдвиг в сторону низких частот можно понимать как увеличение эффективной массы осциллятора в результате его связи с окружением.

Молекула	$\omega_{газ}$, $см^{-1}$	$\Delta\omega$, $см^{-1}$	Тип колебания
Циклогексан	2867	- 16	Валентные $C-H$
Бензол	3069	- 4	
Фторбензол	3076	- 3	
	220	21	Неплоские деформационные
Ацетон	1740	- 30	Валентные $C=O$
	376	14	Деформационные

$\Delta\omega = \omega_{жидк} - \omega_{газ}$

Что касается полярных молекул, то у них в сторону низких частот всегда смещаются только валентные колебания. Деформационные колебания могут как увеличивать, так и уменьшать частоту при переходе газ-жидкость. Это, по-видимому, зависит от формы колебаний.

К объяснению сдвига частоты можно подойти с позиции так называемого внутреннего поля. В этом подходе влияние на молекулу межмолекулярных взаимодействий представляется как результат воздействия на нее некоторого "внутреннего поля", т.е. поля, создаваемого в месте расположения данной молекулы дипольными моментами всех остальных молекул. Для этого поля Кирквуд получил формулу (см.Волькенштейн, Ельяшевич, Степанов, т.2, стр.239)

$$E_{вн} = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{2\mu}{R^3} , \qquad (9.1)$$

где μ – дипольный момент рассматриваемой молекулы. Член с диэлектрической постоянной ε как раз и описывает совокупное действие молекул среды. Поскольку внутреннее поле лишь слабо возмущает силовые характеристики молекулы, ее собственные частоты всегда возможно представить в виде

$$\omega = \omega_{газ} (1 + const \cdot E_{вн}) .$$

Поэтому

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_{газ}} = \frac{\omega - \omega_{газ}}{\omega_{газ}} = C \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} . \qquad (9.2)$$

При сравнении с экспериментом коэффициент C нельзя вычислять на основе формулы (9.1), поскольку она является слишком упрощенной и не отражает деталей реального взаимодействия. Поэтому экспериментальная проверка формулы (9.2) заключается обычно в том, что исследуются сдвиги в ряду родственных соединений или в разных растворителях. В этом случае C можно считать константой, и результаты эксперимента в координатах $\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_{газ}}, \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}\right)$ должны укладываться на прямую. Такой подход в литературе называется методом Кирквуда-Бауэра-Мага́ (КБМ). Однако диаграммы КБМ обнаруживают обычно большой разброс точек вокруг средней прямой. Это означает, что формула Кирквуда (9.2) не описывает эффект внутреннего поля полностью.

При переходе от газа к жидкости в результате межмолекулярных взаимодействий изменяется также интегральная интенсивность: в жидкости она всегда больше, чем в газе, как в ИК, так и в КР. Это изменение можно также интерпретировать с точки зрения концепции внут-

реннего поля. Молекула в среде находится в поле E_i, отличном от поля E_o в вакууме, которое мы направляем на вещество при изучении спектра. Внутреннее поле E_i складывается из многих факторов. Прежде всего, среднее поле в веществе $E_{ср}$ отличается от поля в вакууме из-за изменения в среде скорости света (см. § 2.5)

$$\frac{E_{ср}^2}{E_o^2} = \frac{1}{n} .$$

Молекулу среды можно представить находящейся в центре пустой сферы (полости Лоренца). Поляризация среды создает на ее поверхности заряды, поле которых в центре сферы определяется выражением

$$E_i = \frac{2+\mathcal{E}}{3} E_{ср} . \qquad (9.3)$$

Но это не все внутреннее поле. Нужно еще учесть взаимодействие молекулы в сфере с окружением, в частности, обратное действие поля молекулы на поверхностные заряды сферы. Эти эффекты подсчитать строго затруднительно. Поэтому учтем их действие фактором $C(\nu)$. В результате получим

$$\frac{I_ж}{I_{газ}} = \frac{E_i^2}{E_o^2} = C^2 \frac{(2+n^2)^2}{9n} . \qquad (9.4)$$

Здесь мы положили $\mathcal{E}=n^2$, поскольку речь идет о переменном поле оптической частоты. Заметим, что в (9.I) мы подсчитывали постоянное внутреннее поле.

Формула (9.4) непосредственно применима для ИК-поглощения. Однако для C не существует универсального выражения, применимого для всех веществ. Поэтому количественно описать изменение интенсивности не удается. Казалось бы, такое же неудовлетворительное положение должно иметь место и для комбинационного рассеяния. Однако Мирóне [I] указал формулы

$$\frac{I_ж}{I_{газ}} = \left(\frac{2+n^2}{3}\right)^4 \qquad (9.5)$$

или для растворов

$$\frac{I_р}{I_{газ}} = \left[\frac{n^2+2}{(n/n_s)^2+2}\right]^4 \qquad (9.5а)$$

(n - показатель преломления чистой жидкости, n_s - раствора), которые хорошо выполняются для большого числа систем, содержащих как полярные, так и неполярные молекулы. Важно только, чтобы между молекулами не могла образовываться водородная связь. Причину такого хорошего описания сейчас вряд ли можно считать ясной.

Следующим ярким проявлением ван-дер-ваальсовских взаимодействий являются так называемые индуцированные спектры поглощения. Мы знаем (см. § 4.I), что основное колебание молекулы H_2 ($\sim$ 4I60 см$^{-I}$) запрещено в ИК-спектрах. Однако эта линия наблюдается при повышении плотности газа, а также в жидкости или кристалле. Линия появляется вследствие того, что в результате столкновений в молекуле индуцируется дипольный момент (конфигурация столкнувшихся молекул не обладает центром симметрии). Интенсивность индуцированных линий в газе пропорциональна квадрату давления. Это является доказательством того, что взаимодействие действительно происходит в процессе двойных столкновений.*)

§ 9.2. Ширина спектральных линий

Но наиболее четким и универсальным проявлением межмолекулярных взаимодействий является уширение спектральных линий. В газе ширина составляет малые доли обратного сантиметра, она зависит от давления и при $p \sim 10^{-2}$ тор примерно равна 10^{-6} см$^{-I}$. В жидкости типичные значения ширин составляют 2 ÷ 30 см$^{-I}$. Таким образом, ширина при переходе из газа в жидкость увеличивается на много порядков, т.е. эффект межмолекулярных взаимодействий во много раз больше, чем для частот, сдвиги которых составляют всего лишь доли процента.

Каково же происхождение ширины? Обычно ее связывают с соотношением неопределенности $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$: если время жизни уровня Δt конечно, то его энергия определена с точностью ΔE. Таким образом, уровень размыт и имеет конечную ширину. Тогда линия, соответствующая переходу между уровнями E_i и E_k, будет иметь ширину $\Delta\omega = \frac{\Delta E_i + \Delta E_k}{\hbar}$. Любая причина, уменьшающая время жизни уровня, будет приводить к уширению линии.

Эти рассуждения имеют только иллюстративный смысл. Дело в том, что соотношение неопределенностей $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ в отличие от $\Delta p \Delta x \sim \hbar$, является внешним по отношению к формализму квантовой механики. $\hat{p}_x$

*) Подробности об индуцированных спектрах можно найти в книге "Спектроскопия взаимодействующих молекул", изд. ЛГУ, 1970.

и $\hat{x}$ являются канонически сопряженными операторами, и неопределенности Δp и Δx можно строго определить. С другой стороны, время t не является оператором в квантовой механике, и это не позволяет придать величине ΔE определенный смысл (имеется обширная литература по поводу того, как нужно понимать ΔE). Все это приводит к тому, что понятие "ширина уровня" ΔE невозможно количественно уточнить, чтобы на его основе можно было решать все проблемы ширины линии.

Нужно заметить, что понятие времени жизни уровня тоже не очень простое. Рассмотрим для примера эксперимент по нутации (динамической перекачке населенностей). Пусть уровни 2 и 3 вырождены, и мы в момент $t=0$ внезапно снимаем вырождение (допустим, включением электрического поля). Если каким-либо образом сделать так, чтобы в момент $t=0$ был заселен только уровень 2 ($n_2(0)=n_0$, $n_3(0)=0$), то это состояние будет нестационарным, и между уровнями 2 и 3 будут совершаться переходы. Можно показать (Ландау и Лифшиц, задача № 3 к § 39), что населенность на уровне 2 будет изменяться по гармоническому закону

$$n_2(t) = n_0 \cos^2 \frac{\Delta E}{2\hbar} t \, .$$

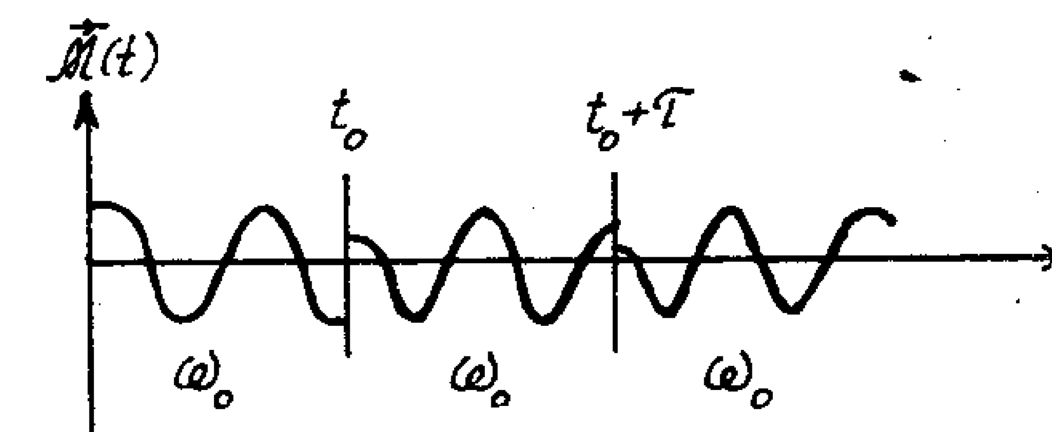
Пусть теперь мы наблюдаем оптический переход между уровнями I и 2. Спрашивается, какая будет ширина линии, соответствующей этому переходу? Ведь через время $\Delta t = \dfrac{h}{2\Delta E}$ населенность на втором уровне исчезает. Означает ли это, что Δt есть время жизни уровня, и ширина линии, соответственно, $2\Delta E$? Оказывается, нет. Опыт показывает, что ширина линии при нутации в точности такая же, как и без нее, когда уровни 2 и 3 вырождены. Этот результат является общим: никакой динамический процесс не приводит к уширению линий. Для уширения необходимо случайное возмущение молекулярной системы.

Проблема ширины линии является одной из задач физической кинетики, т.е. дисциплины, рассматривающей временнóе поведение систем, взаимодействующих со случайно изменяющимся окружением. При случайном возмущении молекулы у нее не будет стационарных уровней энергии. Энергия оказывается случайной функцией времени, и именно это

является истинной причиной уширения линий.

Таким образом, теория ширины и - более общо - формы линии должна основываться на теории случайных процессов. Прежде чем излагать общий формализм, полезно, однако, на прозрачном физическом примере разобрать суть дела. Для этого рассмотрим модель Лоренца для уширения линий в газах. Модель Лоренца (1906 г.) была исторически первым в физике рассмотрением проблемы формы линии.

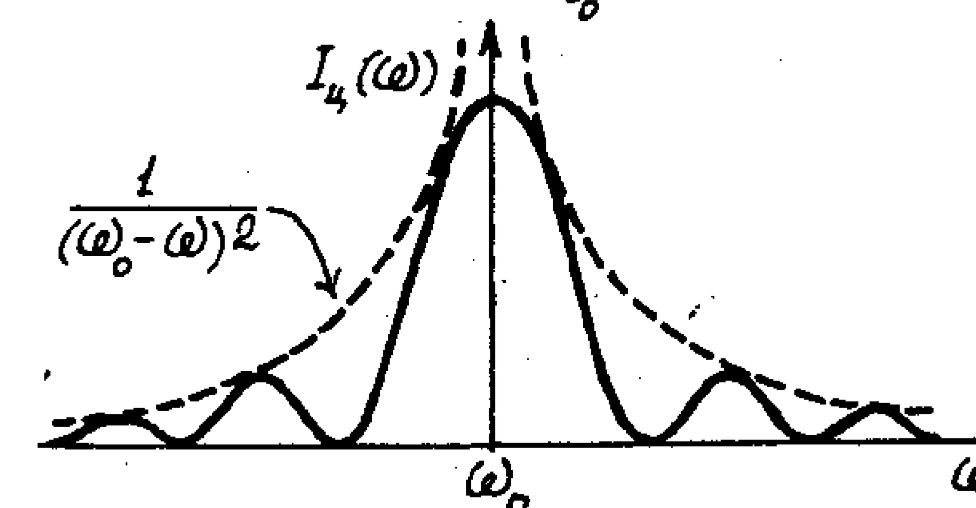
Молекулу в газе за время свободного пробега можно считать невозмущенной, а ее дипольный момент - гармонической функцией $\vec{\mathcal{M}}(t) = \vec{\mathcal{M}}_0 e^{i\omega_0 t}$. Возмущение происходит только в момент столкновения. В модели Лоренца принимается, что столкновения мгновенны и что они изменяют только фазу колебания дипольного момента.



Кроме того, столкновения считаются сильными: они полностью сбивают фазу, так что фаза после столкновения может быть произвольной, независимой от того, какой она была до столкновения. Таким образом, дипольный момент является случайной функцией времени, представляющей собой последовательность отрезков синусоиды, никак не скоррелированных друг с другом по фазе. Независимость отдельных цугов синусоид позволяет представить весь процесс как простую сумму цугов. Если синусоида бесконечна, то ее спектр представляет собой δ -функцию, центрированную на невозмущенной частоте ω_0 . Спектр ограниченного во времени цуга уже не будет бесконечно узким, и для его нахождения нужно применить интеграл Фурье. Рассмотрим цуг, начинающийся в момент t_0 и заканчивающийся в момент $t_0+\tau$. Его спектр будет

$$I_ц(\omega) = |\vec{\mathcal{M}}(\omega)|^2 = \Big|\int_{t_0}^{t_0+\tau} \vec{\mathcal{M}}(t) e^{-i\omega t} dt\Big|^2 = \mathcal{M}_0^2 \Big|\int_{t_0}^{t_0+\tau} e^{i\omega_0 t} e^{-i\omega t} dt\Big|^2 =$$

$$= \frac{2\mathcal{M}_0^2}{(\omega_0-\omega)^2}\left[1-\cos(\omega_0-\omega)\tau\right].$$



Он, естественно, не зависит от начального момента t_0 и представляет собой характерную осциллирующую функцию,

затухающую по мере удаления частоты от ω_0. Для определения спектра всего процесса нужно сложить спектры цугов с различными длительностями τ. Согласно газокинетической теории, вероятность того, что время между двумя соседними столкновениями лежит между τ и $\tau + d\tau$, есть $\frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau$, где τ_0 – среднее время свободного пробега. Поэтому спектр процесса будет

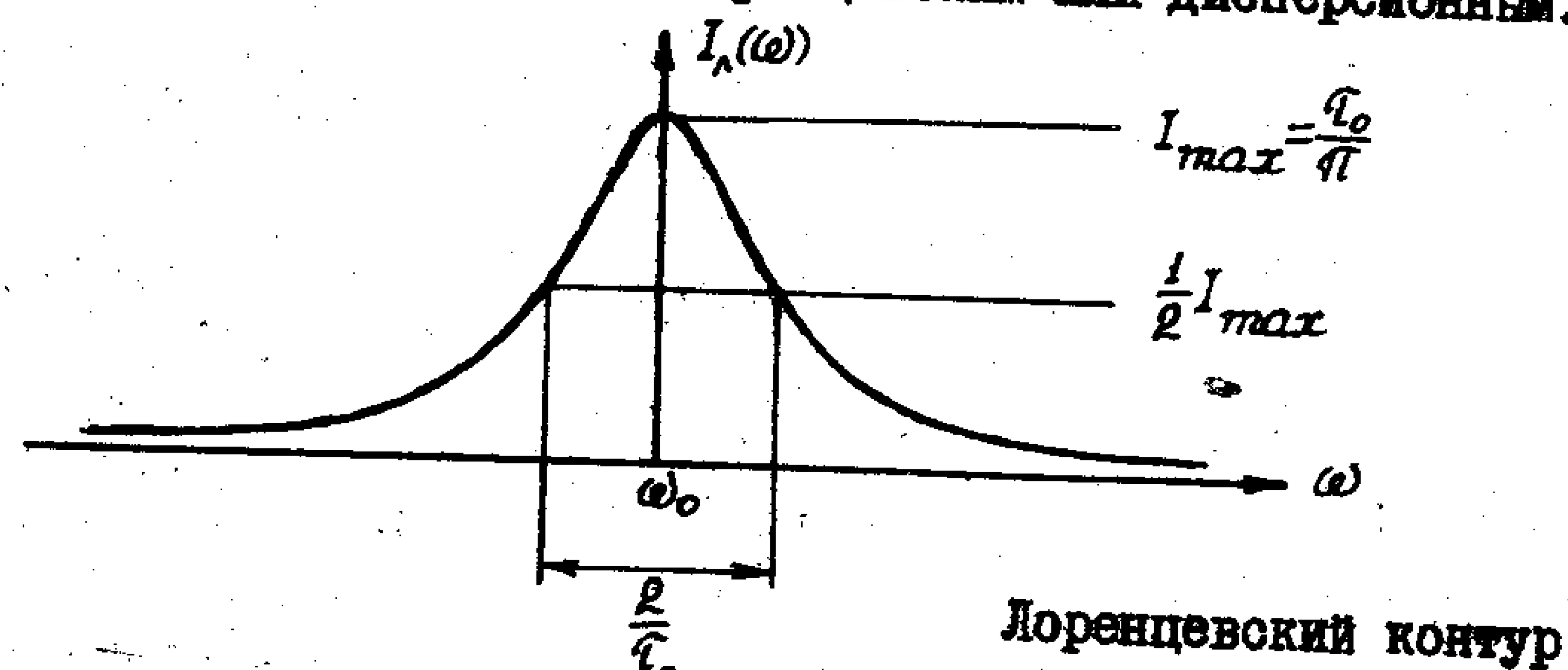
$$I(\omega) = \frac{1}{\tau_0}\int_0^\infty e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} I_ц(\omega)\,d\tau = \frac{2\mathcal{M}_0^2}{\tau_0}\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}\,d\tau}{(\omega_0-\omega)^2}\left[1-\cos(\omega_0-\omega)\tau\right] =$$

$$= \frac{2\mathcal{M}_0^2}{\left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2 + (\omega_0-\omega)^2}. \qquad (9.6)$$

Таким образом, мы получили, что контур спектральной линии описывается функцией

$$I_л(\omega) = \frac{1}{\pi}\,\frac{\frac{1}{\tau_0}}{\left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2 + (\omega_0-\omega)^2}. \qquad (9.7)$$

В таком виде она нормирована к единичной площади $\int_{-\infty}^{\infty} I_л(\omega)\,d\omega = 1$. Контур (9.7) называется лоренцевским или дисперсионным. Его ши-



Лоренцевский контур

рина, под которой понимается частотный интервал на половине максимальной высоты контура – так называемая полуширина – как легко видеть, есть $\Delta\omega_{1/2} = \frac{2}{\tau_0}$. Если частоту измерять в см$^{-1}$, то $[\omega = 2\pi\nu\,(Гц) = 2\pi c\nu\,(см^{-1})]$:

$$\Delta\omega_{1/2}\,(см^{-1}) = \frac{1}{\pi c \tau_0}. \qquad (9.8)$$

Проведенные простые рассуждения правильно передают физику дела. Линия уширяется благодаря случайному возмущению динамического процесса, в результате чего его поведение отклоняется от

простого гармонического закона. Но такие рассуждения, конечно, нельзя обобщить на произвольные случайные возмущения. Эта задача решается корреляционной теорией формы линии.

§ 9.3. Корреляционная теория формы линии

В основе теории формы линии лежит важное положение теории случайных процессов – теорема Винера-Хинчина, которая гласит: спектр мощности стационарного случайного процесса является фурье-образом его функции корреляции. В применении к спектроскопии под случайным процессом нужно понимать временное поведение дипольного момента молекулы $\vec{\mathcal{M}}(t)$. Его мощность, т.е. $|\vec{\mathcal{M}}(t)|^2$ в расчете на единицу времени, является как раз интенсивностью излучения или поглощения. Поэтому, согласно теореме Винера-Хинчина, форма спектральной линии определяется соотношением

$$I(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty K(t)\cos\omega t\,dt. \qquad (9.9)$$

Поясним теперь некоторые термины. Стационарным случайным процессом называется такой, средние вероятностные характеристики которого не зависят от момента времени, при котором проводится усреднение (например, t_0 в модели Лоренца, § 9.2). Все случайные процессы, встречающиеся в физике, являются обычно стационарными. Это же свойство мы будем предполагать относительно $\vec{\mathcal{M}}(t)$.

Функция корреляции процесса $\vec{\mathcal{M}}(t)$ определяется соотношением

$$K(t,t') = \overline{\vec{\mathcal{M}}(t')\,\vec{\mathcal{M}}(t'+t)}. \qquad (9.10)$$

Черта означает усреднение по времени t' вдоль одной реализации случайного процесса или усреднение по разным реализациям при фиксированном t'. Эквивалентность этих двух типов усреднения (по времени и по ансамблю) является содержанием так называемой эргодической теоремы. Для стационарных случайных процессов функция корреляции не должна зависеть от переменной t'. Поэтому (9.10) переписывается в виде



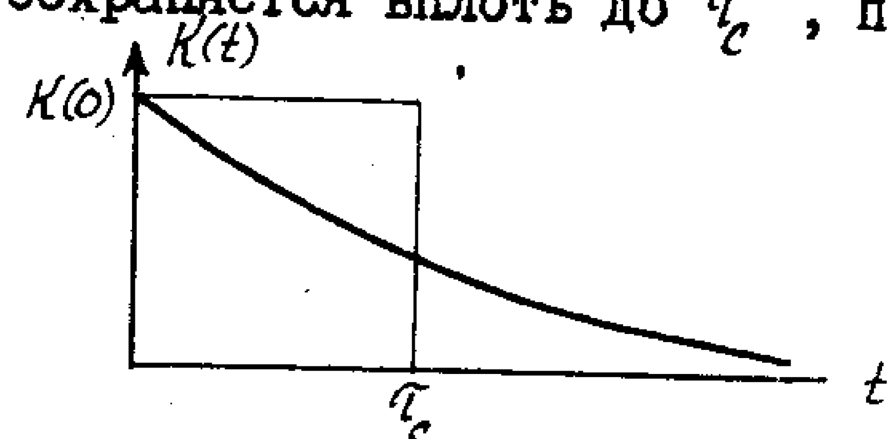
Различные реализации случайного процесса

$$K(t) = \overline{\vec{\mathcal{M}}(0)\,\vec{\mathcal{M}}(t)}. \qquad (9.11)$$

Смысл функции корреляции заключается в том, что она выражает собой потерю "памяти" случайного процесса на интервале времени t. Она показывает степень корреляции процесса в точках, разделенных интервалом t, т.е. степень, с которой поведение процесса в момент t определяется его поведением в момент $t=0$. Если $K(t)=0$, то это означает полную потерю "памяти", полное отсутствие корреляции, т.е. поведение процесса в момент t совершенно не зависит от того, каким он был в момент $t=0$. Среднее время исчезновения "памяти" называется временем корреляции τ_c процесса. Его можно определить как

$$K(0)\tau_c = \int_0^\infty K(t)\,dt \qquad (9.12)$$

(реальный процесс заменяется таким, в котором "память" полностью сохраняется вплоть до τ_c, после чего полностью исчезает). Можно показать, что функция корреляции обладает следующими свойствами



К определению времени корреляции

1) Она является четной функцией $K(-t) = K(t)$. По этой причине в (9.9) употреблено $\cos$-преобразование Фурье.

2) $K(t)$ – монотонно убывающая функция.

3) $K(\infty)=0$. Последние два свойства согласуются с интуицией: чем больше время, тем сильней потеря "памяти".

Основную формулу (9.9) в применении к оптической спектроскопии можно еще несколько упростить. Дело в том, что случайное возмущение молекулы средой, которое для краткости называют шумом, как правило, лишь слабо влияет на собственное колебание молекулы. Это означает, что глубина модуляции дипольного момента шумом значительно меньше, чем внутримолекулярным динамическим колебанием с частотой ω_0. Поэтому случайный процесс разыгрывается на фоне синусоиды $\sin\omega_0 t$, которая, как говорят, является несущей (ω_0 – несущая частота). Выделяя несущий динамический процесс, запишем

$$K(t) = k(t)\cos\omega_0 t. \qquad (9.13)$$

То, что функция корреляции имеет именно такую форму, легко установить для случая, когда шум приводит к амплитудной модуляции несущего колебания. Пусть, например, $M(t) = A(t)\cos\omega_0 t$

Тогда

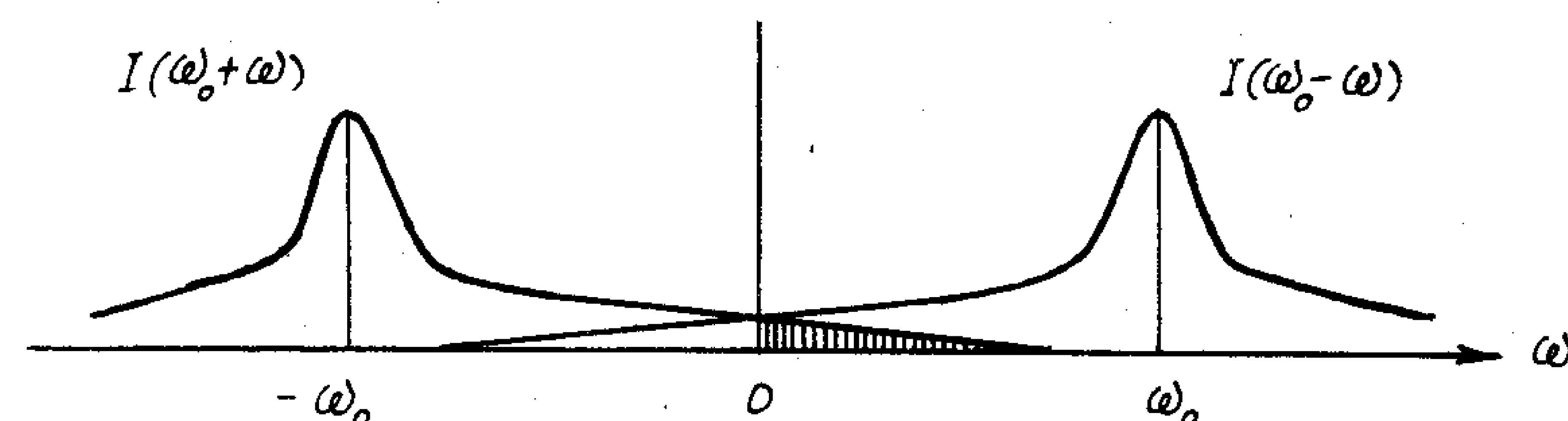
$$K(t) = \overline{M(t')M(t'+t)} = \overline{A(t')A(t'+t)\cos\omega_0 t'\cos\omega_0(t'+t)} =$$
$$= \overline{A(t')A(t'+t)\frac{1}{2}[\cos\omega_0(2t'+t)+\cos\omega_0 t]}.$$

Первое слагаемое при усреднении по t' дает нуль из-за сильных осцилляций косинуса (если б это было не так, то переменная t' вошла бы в результат). Поэтому

$$K(t) = \frac{1}{2}\overline{A(t')A(t'+t)}\cos\omega_0 t = k(t)\cos\omega_0 t.$$

Подставляя (9.13) в основную формулу (9.9), получаем

$$I(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty k(t)\cos\omega_0 t\cos\omega t\,dt = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty k(t)\cos(\omega_0-\omega)t\,dt +$$
$$+\frac{1}{\pi}\int_0^\infty k(t)\cos(\omega_0+\omega)t\cdot dt \equiv I(\omega_0-\omega) + I(\omega_0+\omega).$$



Мы видим, что контур состоит из двух линий одинаковой формы, но центрированных на частоте ω_0 и на "зеркальной" частоте $-\omega_0$. Отрицательные частоты, конечно, не имеют никакого физического смысла, и наша запись означает просто, что в области положительных частот нужно принять во внимание крыло "зеркальной" линии. Однако в оптическом диапазоне ширины линий на много порядков уже, чем несущие частоты (например, 1 см$^{-1}$ против 1000 см$^{-1}$). Поэтому "зеркальной" линией можно полностью пренебречь. *) Тогда основная формула (9.9) преобразуется в

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi}\,\mathrm{Re}\int_0^\infty k(t)e^{i(\omega_0-\omega)t}\,dt. \qquad (9.14)$$

Комплексная форма косинуса значительно упрощает вычисления.

---

*) Этого нельзя делать, например, при расчете колебательных контуров в радиотехнике. В результате резонансные кривые получаются несимметричными и имеют конечное значение на нулевой частоте.

Резюмируя все вышесказанное, мы видим, что вычисление формы спектрального контура сводится к расчету функции корреляции дипольного момента системы. Эта величина полностью характеризует случайный процесс (для наших целей). Поэтому изложенный формализм называется корреляционной теорией формы линии.

До сих пор мы использовали язык классической физики (интенсивность излучения или поглощения была пропорциональна квадрату амплитуды колебаний дипольного момента). Однако ничего не стоит и в этом ценность теории - перевести формализм на язык квантовой механики. Для этого достаточно всего-навсего дополнить усреднение по ансамблю в определении функции корреляции (9.II) квантовым усреднением. Таким образом, определение функции корреляции в квантовой механике есть

$$K(t) = Sp\,\hat{\rho}_o\,\overline{\hat{\vec{\mathcal{M}}}(t)\,\hat{\vec{\mathcal{M}}}(0)} = \overline{\sum_{i,k} N_i\,\vec{\mathcal{M}}_{ik}(t)\,\vec{\mathcal{M}}_{ki}(0)}\,. \qquad (9.15)$$

Здесь ρ_o - равновесная матрица плотности, которая связана с населенностью уровня соотношением

$$\rho^o_{ik} = N_i\delta_{ik} = \delta_{ik}\frac{e^{-E_i/kT}}{\sum\limits_i e^{-E_i/kT}}\,.$$

$\mathcal{M}_{ik}$ - матричный элемент дипольного момента. Черта, как и раньше, означает усреднение по ансамблю реализаций случайного процесса.

Корреляционная теория формы линии позволяет дать оценку рассуждениям о ширине, основанным на соотношении неопределенностей $\Delta E\,\Delta t \gtrsim \hbar$. Как известно, ширины (точнее, дисперсии) некоторой колоколообразной функции $f(x)$ и ее Фурье-образа $\Phi(\omega)$ связаны соотношением $\Delta f\,\Delta\Phi \gtrsim 1$ (равенство достигается для контуров гауссовской формы). Поэтому в соответствии с основной формулой (9.9) ширина линии будет связана соотношением неопределенности с шириной функции корреляции, т.е. со временем корреляции. Таким образом, соотношение неопределенностей, имеющее отношение к форме линии, имеет вид

$$\Delta E\,\tau_c \gtrsim \hbar\,.$$

Здесь ΔE - ширина линии, а не какая-то мистическая ширина уровня, а τ_c - время корреляции случайного возмущения, действующего на молекулу, а не "время жизни" уровня.

Рассмотрим несколько примеров в качестве иллюстрации общего

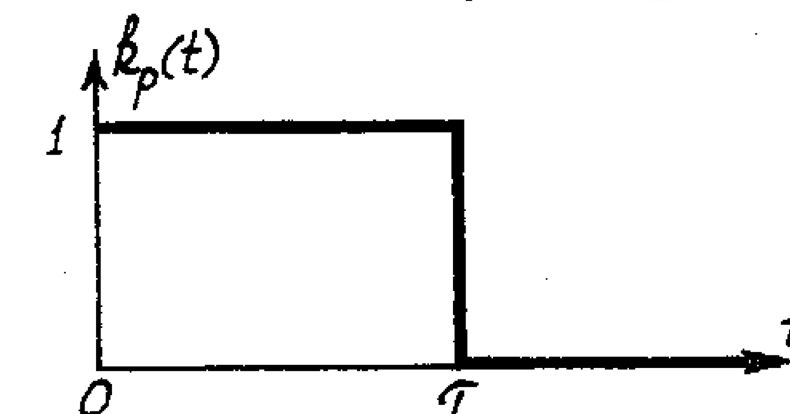
формализма корреляционной теории.

1) Нутация. В рассмотренной в § 9.2 задаче о нутации нужно положить, очевидно, $k(t) \equiv 1$. То же самое справедливо для любого динамического процесса, ибо в отсутствии шума начальное поведение процесса определяет его в сколь угодно далекий момент. Тогда из (9.I4) получаем

$$I(\omega) = \delta(\omega - \omega_o)\,.$$

Таким образом, любому динамическому процессу соответствует бесконечно узкая линия.

2) Модель Лоренца. Для нее легко сконструировать функцию корреляции. Рассмотрим одну реализацию, начинающуюся в момент $t=0$. Поскольку на протяжении одного цуга дипольный момент изменяется строго динамически, функция корреляции $k(t)$ будет равна единице до момента первого столкновения τ, после чего она обратится в нуль вследствие полной потери "памяти" при сильных столкновениях. Если бы во всех реализациях случайного процесса $\mathcal{M}(t)$ имелось бы по крайней мере одно столкновение в интервале времени $[0,t]$, на котором мы рассматриваем функцию корреляции, то она равнялась бы нулю. Однако, согласно газокинетической теории, имеется конечная вероятность отсутствия столкновений в интервале $[0,t]$: $W_o(t) = e^{-t/\tau_o}$. Поэтому усреднение дает



Функция корреляции одной реализации

$$k(t) = \overline{k_p(t)} = 1\cdot W_o(t) + 0\cdot W_1(t) = e^{-t/\tau_o}\,,$$

т.е. простую экспоненту. Время корреляции такого процесса, согласно (9.I2) совпадает со временем свободного пробега τ_o:

$$\tau_c = \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau_o}}dt = \tau_o\,.$$

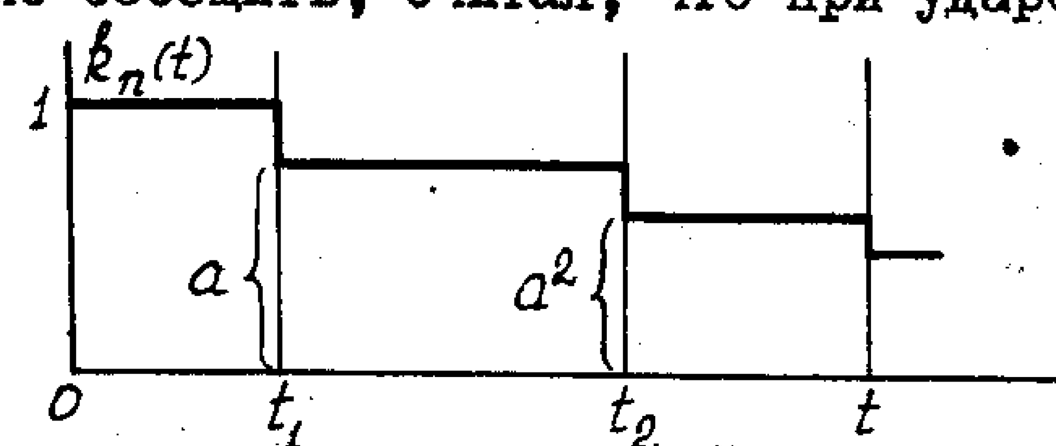
Теперь легко найти контур линии по (9.I4):

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi}Re\int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau_o}}e^{i(\omega_o-\omega)t}dt = \frac{1}{\pi}Re\left.\frac{e^{-[\frac{1}{\tau_o}-i(\omega_o-\omega)]t}}{-\frac{1}{\tau_o}+i(\omega_o-\omega)}\right|_0^\infty =$$

$$= \frac{1}{\pi}Re\frac{1}{\frac{1}{\tau_o}-i(\omega_o-\omega)} = \frac{1}{\pi}\,\frac{1/\tau_o}{\left(\frac{1}{\tau_o}\right)^2+(\omega_o-\omega)^2}\,.$$

Мы снова получили лоренцевский контур (сразу нормированный).

3) Мгновенные удары с "памятью". Модель Лоренца можно формально обобщить, считая, что при ударе "память" исчезает не полностью,



Функция корреляции реализации из n ударов.

но имеется корреляция процесса до и после удара, определяемая параметром $a<1$ (см. рисунок). Пусть в интервале $[0,t]$ случилось n ударов в моменты $t_1, t_2, \dots, t_n$. Вероятность такого события есть

$$dW(t_1 \dots t_n) = \frac{1}{\tau_o^n} e^{-\frac{t_1}{\tau_o}} dt_1\, e^{-\frac{t_2-t_1}{\tau_o}} dt_2 \dots e^{-\frac{t_n-t}{\tau_o}} dt_n .$$

Усредняя по всевозможным моментам ударов, получаем функцию корреляции n -ударного процесса

$$k_n(t) = \frac{e^{-\frac{t}{\tau_o}}}{\tau_o^n} a \int_0^t dt_n\, a \dots\dots \int_0^{t_3} dt_2\, a \int_0^{t_2} dt_1 \cdot 1 .$$

Интегралы последовательно берутся, так что

$$k_n(t) = \frac{1}{n!}\left(\frac{at}{\tau_o}\right)^n e^{-\frac{t}{\tau_o}} . \qquad \text{ж)}$$

Следовательно, полная функция корреляции есть

$$k(t) = \sum_{n=0}^{\infty} k_n(t) = e^{-\frac{t}{\tau_o}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(\frac{at}{\tau_o}\right)^n = e^{-\frac{t}{\tau_o}} e^{\frac{at}{\tau_o}} = e^{-\frac{t}{\tau_c}} .$$

ж) Эту формулу можно получить, пользуясь распределением Пуассона. Из рисунка на этой странице следует

$$k_n(t) = a^n p(n,t).$$

Согласно распределению Пуассона, вероятность произойти n случайным событиям за интервал $[0,t]$ есть

$$p(n,t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} ,$$

где λ - средняя "плотность" событий во времени, т.е. $\lambda = \overline{\left(\frac{n}{t}\right)} = \frac{1}{\tau_o}$.

Время корреляции $\tau_c = \frac{\tau_o}{1-a}$ получается больше, чем время свободного пробега. Это общий результат: "память" всегда уменьшает скорость убывания корреляции.

Грубо говоря, целью строгих расчетов формы линии является вычисление "памяти" a для разных физических моделей уширения (разных типов шумов). Разумеется, это вычисление проводится не на основе качественных соображений, которые возможны только в простейших задачах типа разобранных выше примеров. Для этого используются кинетические уравнения, задающие временную эволюцию средних значений матричных элементов дипольного момента. Например, все модели, в которых возмущение представляет собой мгновенные удары, разделенные свободным пробегом, описываются кинетическим уравнением

$$\frac{d}{dt}\overline{\hat{\mathcal{M}}} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \overline{\hat{\mathcal{M}}}] - \hat{G}\overline{\hat{\mathcal{M}}} . \qquad (9.16)$$

Это уравнение является основой так называемой ударной теории, к которой относятся все рассмотренные ранее примеры. Здесь $\hat{H}$ - динамический гамильтониан системы, а $\hat{G}$ - релаксационная матрица, элементы которой не зависят от времени и описывают эффекты исчезновения "памяти". В простейшем случае, когда возмущение сбивает только фазу (фазовая релаксация) и когда уширения разных уровней можно считать независимыми, уравнение (9.16) принимает вид (работаем в представлении волновых функций гамильтониана $\hat{H}$):

$$\frac{d}{dt}\overline{\mathcal{M}}_{ik} = \frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \overline{\mathcal{M}}]_{ik} - (\hat{G}\overline{\hat{\mathcal{M}}})_{ik} = \frac{i}{\hbar}(H_{ii} - H_{kk})\overline{\mathcal{M}}_{ik} - \frac{1}{\tau_o}\overline{\mathcal{M}}_{ik} =$$
$$= i\omega_{ik}\overline{\mathcal{M}}_{ik} - \frac{1}{\tau_o}\overline{\mathcal{M}}_{ik} .$$

Следовательно,

$$\overline{\mathcal{M}}_{ik}(t) = \mathcal{M}_{ik}(0)\, exp\left\{ (i\omega_{ik} - \frac{1}{\tau_o})t \right\} ,$$

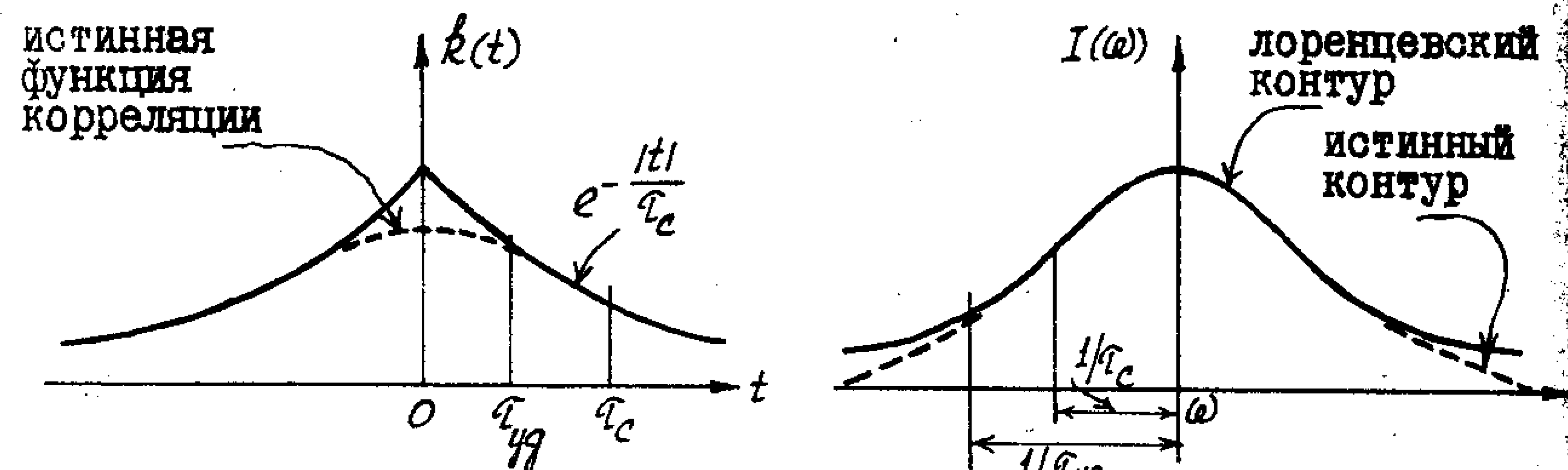
и, согласно (9.15), функция корреляции для одного перехода $i \to k$ будет

$$K(t) = |\mathcal{M}_{ik}(0)|^2 exp\left\{ (i\omega_{ik} - \frac{1}{\tau_o})t \right\} .$$

Подставляя это в основное уравнение (9.9), получаем знакомый лоренцевский контур (9.7). Вопросы составления и решения кинетических уравнений для разных типов шумов систематически изложены в книге А.И.Бурштейна "Лекции по квантовой кинетике", часть 2.

Как мы видим, в ударной теории функция корреляции является

экспоненциальной. Прослеживая ее поведение на всей временной оси, замечаем, что она имеет особенность при $t=0$: скачок производной.



Влияние конечности времени соударения на форму линии

Эта особенность не является физической и возникает вследствие предположения о мгновенности ударов. Если удары имеют конечную длительность $\tau_{уд}$, то функция корреляции вблизи нуля отклонится от экспоненты и будет аналитической в нуле. Следствием этого будет обрезание крыльев лоренцевского контура. Такое обрезание лоренцевской кривой является общей закономерностью: реальный контур линии не может описываться полностью лоренцевской функцией. Дело в том, что у нее очень медленно убывают крылья, в результате чего расходятся все моменты контура, начиная со второго (n-ый момент нормированного контура $f(\omega)$ определяется, как $\mathcal{M}_n = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n f(\omega) d\omega$): $\mathcal{M}_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega^2 d\omega}{(1/\tau_c)^2 + \omega^2} = \infty$. Эта расходимость является нефизической, и поэтому крылья реального контура должны спадать быстрее, чем у лоренцевской кривой. Можно показать, что при $t \ll \tau_{уд}$ всегда должно быть $k(t) = e^{-\frac{1}{2}\mathcal{M}_2 t^2}$, что соответствует квазигауссовскому крылу $I(\omega) = e^{-A(\omega-\omega_0)^2}$ на частотах $|\omega-\omega_0| \gg \frac{1}{\tau_{уд}}$. Однако асимптота функции корреляции ($t \gg \tau_{уд}$) остается обычно экспоненциальной, и поэтому центр спектральной линии имеет лоренцевскую форму.

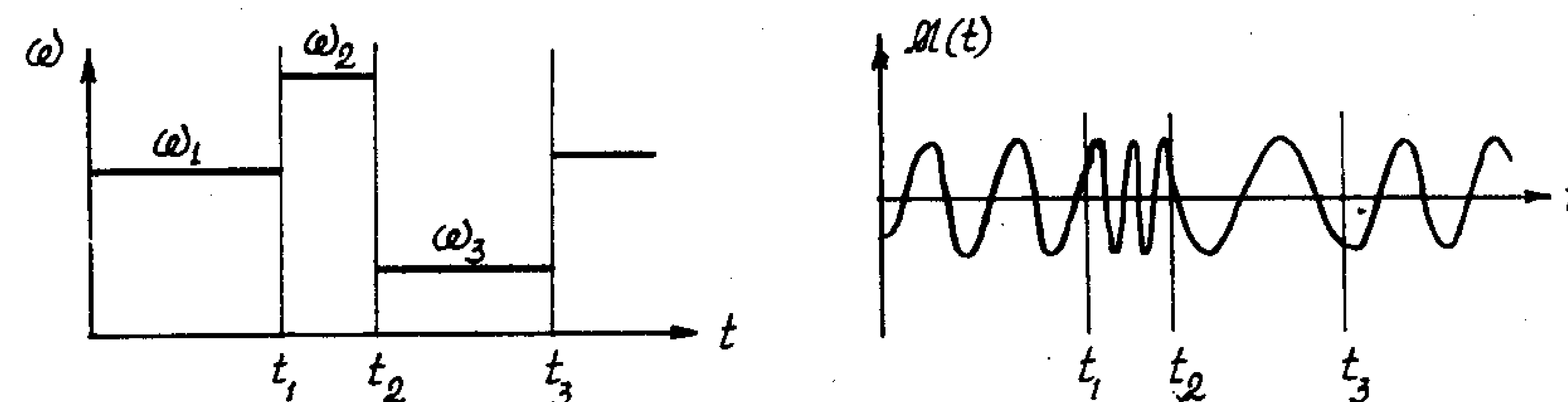
§ 9.4. Механизмы уширения колебательных переходов в жидкостях

В жидкостях, конечно, несправедлив рассматривавшийся до сих пор "газокинетический" вид возмущения, когда оно включалось только в моменты ударов, а между ударами молекула оставалась невозмущённой. В жидкостях молекулы всегда находятся "вплотную" друг к другу и поэтому взаимно возмущаются в любой момент времени. Тем не менее, вид шума в жидкости можно вполне четко представить, основываясь на гипотезе Френкеля о характере теплового движения в

жидкостях. Согласно Френкелю, молекулы совершают нерегулярные колебательные движения со средней частотой $\nu_0 \approx 10^{13}$ гц (близкой к частоте колебаний молекул в кристалле) вокруг некоторого положения равновесия, которое время от времени внезапно изменяется, смещаясь на расстояния порядка межмолекулярных. Время пребывания частицы вблизи одного временного положения равновесия τ' (время оседлой жизни) связано с частотой ν_0 соотношением

$$\frac{1}{\tau'} = \nu_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \qquad (9.17)$$

где U - высота барьера, который нужно преодолеть для перескока частицы от одного положения равновесия к другому. Возмущение молекулы, пока она колеблется вокруг одного положения равновесия, можно считать в среднем постоянным, но возмущения при разных положениях равновесия, вообще говоря, различаются. Поэтому случайный процесс имеет следующий характер: параметры молекулы (например, ее собственная частота) остаются постоянными в течение оседлой жизни и случайно и внезапно изменяются при перескоке в новое



Марковский шум

положение равновесия. Дипольный момент ведет себя при этом так, что при скачках фаза остается непрерывной, а изменяется частота его колебания. Простейшая модель такого процесса предполагает, что скачки мгновенны и что значение случайного параметра (например, частоты) после скачка зависит только от его значения непосредственно до скачка, но не зависит от его значений при предыдущих периодах оседлой жизни (отсутствие последействия). Такой случайный процесс называется марковским. Для него закон распределения времен оседлой жизни имеет вид $W(t) = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{t}{\tau_0}} dt$, где τ_0 - среднее время оседлой жизни. Он формально совпадает с газокинетическим законом распределения по временам свободного пробега. Поэтому функция корреляции марковского процесса имеет снова вид $k(t) = e^{-t/\tau_0}$, и значит он приводит к лоренцевской форме линии. Формальное сходство марковского и газокинетического шумов исчезнет, если мы захотим уточнить простейшую модель, вводя, например, ко-

нечное время скачка или последействие. В частности, кинетическое уравнение (9.I6) для марковских процессов неприменимо (см. книгу Бурштейна).

Рассмотрим теперь конкретно механизмы, приводящие к случайному возмущению молекул в жидкости. Самым важным и наиболее хорошо изученным из них является броуновское вращение молекул. Согласно уже изложенной картине Френкеля, броуновское вращение представляет собой качания молекулы относительно некоторой равновесной ориентации с частотой $\nu_0 \sim 10^{13}$ сек$^{-1}$ (называемые иногда заторможенными вращениями или либрацией), которые внезапно и случайно с частотой $1/\tau'$ прерываются изменением равновесной ориентации. Параметры ν_0 и τ' снова связаны соотношением (9.I7).

Почему броуновское вращение приводит к уширению линий? Для ответа на этот вопрос нужно установить, на какой параметр молекулы влияет изменение ее ориентации, т.е. какой параметр случайно модулируется броуновским вращением. Изменение ориентации несущественно сказывается на внутреннем поле, в котором находится молекула, и поэтому слабо влияет на ее силовые характеристики, например, собственную частоту. Единственной величиной, которая сильно изменяется при переориентациях – это дипольный момент молекулы. Причем, ввиду малого изменения внутреннего поля абсолютная величина дипольного момента изменяется тоже слабо. Сильно изменяется лишь направление вектора дипольного момента, что приводит к случайной модуляции амплитуды его компонент и, следовательно, к уширению спектральных линий. Таким образом, в данном случае мы имеем дело с ситуацией, когда уширение линии почти не сопровождается изменением силовых характеристик молекулы, но связано целиком с характером ее теплового движения.

Помимо уширения линий колебательного спектра, переориентация дипольного момента приводит к релаксационному поглощению (диэлектрическим потерям), возникающему тогда, когда частота приложенного внешнего поля сравнивается с частотами переориентации, и молекулы не успевают следить за изменением внешнего поля. Теория этого явления подробно разработана Дебаем. Согласно Дебаю, средний период между переориентациями есть

$$\tau'_{деб} = \frac{v\eta}{kT}, \qquad (9.I8)$$

где v – объем молекулы, η – вязкость среды. Подставляя сюда параметры реальных молекул, получим для не очень вязких жидкостей

($\eta \sim 0{,}0I$ пуаз) $\tau'_{деб} \approx I \div I0 \cdot I0^{-I2}$ сек. Согласно изложенным представлениям о марковских процессах, среднее время переориентации есть одновременно и время корреляции процесса τ_c. Поэтому в соответствии с (9.8) для ширины линий в жидкости находим

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{\pi c \tau_c} = 1 \div 10\,см^{-1}. \qquad (9.8)$$

Ширина линий в ИК- и КР-спектрах жидкостей действительно имеет такую величину. Значит броуновское вращение является основной причиной уширения линий в жидкостях.

Для более строгого доказательства этого положения нужно привлечь другие следствия, следующие из такого механизма уширения. Здесь прежде всего нужно указать на различия в поведении линий ИК-поглощения и комбинационного рассеяния. Каждая броуновская переориентация приводит к модуляции вектора собственного дипольного момента молекулы, определяющего ИК-поглощение. Поэтому все ИК-линии должны уширяться и иметь одинаковую ширину (9.8). Иное дело в комбинационном рассеянии, которое, как мы знаем (гл.3), бывает двух типов: изотропное и анизотропное. Тензор изотропного рассеяния $(q=0)$ изображается сферой, и поэтому определяемый им вектор индуцированного дипольного момента не зависит от переориентаций молекулы, т.е. не модулируется поворотами. Поэтому полностью поляризованные линии $(\rho=0)$, описываемые изотропным тензором, не должны уширяться броуновским вращением. Напротив, полностью деполяризованные линии $(\rho=\frac{6}{7})$, соответствующие анизотропному тензору рассеяния $(b=0)$, должны уширяться, поскольку индуцированный момент в этом случае модулируется переворотами так же, как и собственный момент. Можно показать, что время корреляции процесса случайной модуляции анизотропного тензора точно в три раза меньше, чем время корреляции переориентации вектора. Грубо говоря, это происходит потому, что все три компоненты анизотропного тензора $(\alpha_{xy}, \alpha_{xz}, \alpha_{yz})$ совершают броуновские повороты независимо друг от друга. Поэтому ширина полностью деполяризованных линий КР должна быть в три раза больше, чем линий ИК-поглощения. Форму контура линий с промежуточной поляризацией $(0<\rho<\frac{6}{7})$ нужно представлять как сумму двух контуров, соответствующих изотропному и анизотропному рассеянию. Поскольку уширяется только контур анизотропного рассеяния, то форма суммарной линии будет изменяться при изменении времени корреляции τ_c, например, с температурой.

Опыт хорошо соответствует этим представлениям. Ширина поляри-

зованных линий КР всегда меньше, чем деполяризованных, а ширина последних обычно превышает ширину ИК-линий. Вклад броуновского вращения можно выявить, сравнивая ширину линии в жидкости с шириной той же линии в кристалле, где броуновское вращение отсутствует. Вот цифры для линий бензола.

ω, $см^{-1}$	ρ	$\Delta\omega_{1/2}$, $см^{-1}$		$\Delta\omega_{1/2}^{ж} - \Delta\omega_{1/2}^{кр}$ $см^{-1}$
		жидкость	кристалл	
606	0,86	6,6	I,9	4,7
992	0,06	I,7	0,9	0,8
I586	0,8I	I2,5	2,3	I0,2

Мы видим, что ширина деполяризованной линии увеличивается значительно сильней, чем поляризованной. Уширение линий в кристалле обусловлено, очевидно, иными причинами, чем броуновское вращение.

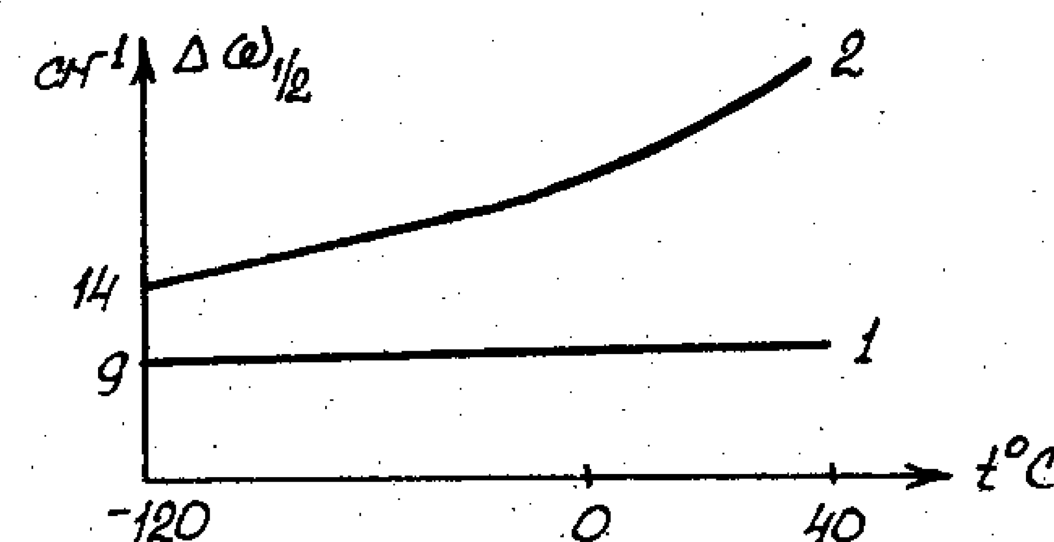
Другой важной закономерностью, которую предсказывает механизм броуновского вращательного уширения, является связь ширины с вязкостью

$$\Delta\omega_{1/2} \sim \frac{T}{\eta}, \qquad (9.I9)$$

которую можно получить из (9.I8) и (9.8). Эта закономерность хорошо подтверждается экспериментом, причем при экстраполяции $1/\eta$ к нулю получается отличное от нуля значение, которое называется "остаточной" шириной $\Delta\omega_{1/2}^{ост}$. Происхождение "остаточной" ширины, очевидно, связано с механизмами уширения, отличными от броуновского вращения и не зависящими от вязкости.

Зависимость полуширины от вязкости

С ростом температуры время корреляции в согласии с (9.I7) уменьшается, и линии должны уширяться. Это всегда наблюдается в эксперименте как в ИК, так и в КР, причем деполяризованные линии уширяются значительно быстрее, чем поляризованные. Это хорошо укладывается в нарисованную картину, если "остаточная" ширина слабо зависит от температуры. Последнее обстоятельство позволяет определить барьеры переориентации $u_{ор}$. Для этого в соответствии с (9.I7) нужно откладывать данные эксперимента в координатах



Температурное поведение ширины линий КР этилового спирта: I- 880см$^{-1}$, поляризованная (ρ = 0,22); 2- I040см$^{-1}$, деполяризованная (ρ = 0,52)

$\{\ln(\Delta\omega_{1/2} - \Delta\omega_{1/2}^{ост}), \frac{1}{T}\}$. Получаются значения $u_{ор} \sim$ I $\frac{ккал}{моль}$ (например, для циклогексана $u_{ор}$ = 2,9 ккал/моль). Существенно, что барьеры переориентации оказываются близкими к потенциальным барьерам вязкости u_b, которая по Френкелю определяется формулой

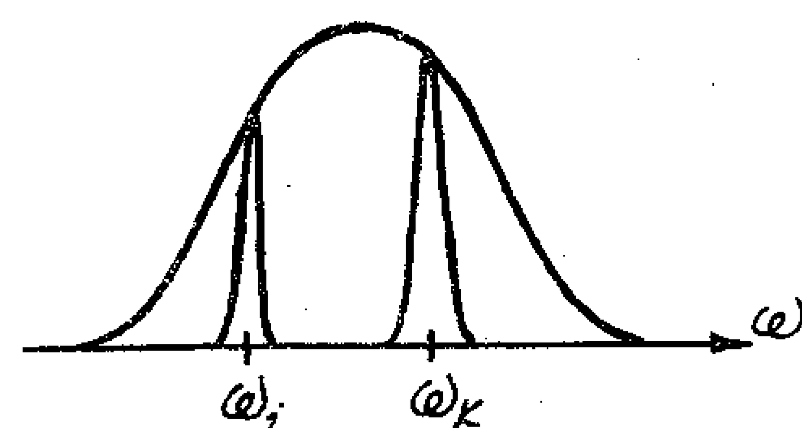
$$\eta = Ae^{u_b/kT}.$$

Это может служить доказательством связи механизма уширения с броуновским вращением.

Мы видим, что "остаточная" ширина, хоть она и мала ($\sim$ I см$^{-I}$), дает все же заметный вклад в общую ширину, особенно поляризованных линий КР. Какие же механизмы ответственны за нее? Здесь прежде всего нужно учесть случайное изменение внутреннего поля и силовых характеристик молекулы, которыми мы пренебрегали. Кроме того, существуют такие механизмы, как диссипация колебательной энергии возбуждения, т.е. размен ее в тепло, или резонансная передача колебательного кванта другой, но невозбужденной молекуле (аналогичный процесс в электронных спектрах разбирается в § I4.5). Однако эти механизмы еще недостаточно разработаны теоретически и - что особенно важно - не исследованы экспериментально. Поэтому мы воздержимся от их изложения.

§ 9.5. Локальные диполь-дипольные взаимодействия и неоднородное уширение линии

Рассматривая уширение колебательных линий за счет случайной модуляции дипольного момента молекулы, мы до сих пор неявно предполагали, что статистические свойства возмущающего шума для каждой молекулы одинаковы, и поэтому каждая молекула поглощает (или излучает) одну и ту же лоренцевскую линию. Однако такая картина не будет верна, если молекулы обладают большим дипольным моментом, особенно если он локализован на некоторой группе (например, на связи $C-Cl$ в молекуле хлорбензола C_6H_5-Cl). Соседние молекулы, расположенные вблизи такой группы, будут находиться в другом среднем поле, чем соседи вдали от группы. За счет этого разные



соседние молекулы будут иметь разные частотные сдвиги и разное положение линий в спектре. Приняв во внимание всевозможные варианты расположения соседей, придем к выводу, что наблюдаемый контур линии будет в этом случае представлять собой огибающую большого числа отдельных линий, соответствующих разному локальному окружению. Такая составная линия называется неоднородно уширенной в отличие от однородно уширенной лоренцевской, которую нельзя разложить на элементарные линии. Форма огибающей определяется статистикой флуктуаций локального окружения, и ее разумно считать гауссовской, т.е.

$$I(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}}, \qquad (9.20)$$

где σ – дисперсия контура, которая связана с полушириной соотношением

$$\Delta\omega_{1/2} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}\ .$$

Чтобы подчеркнуть причину возникновения неоднородно уширенной линии, ее еще называют статистическим контуром. Каждая составляющая статистического контура представляет собой однородно уширенную лоренцевскую линию, уширенную за счет иных взаимодействий, отличных от рассматриваемых диполь-дипольных (скажем, за счет броуновского вращения). Контур (9.20) описывает распределение центров лоренцевских линий. Поэтому наблюдаемая линия будет иметь форму, отличную как от (9.20), так и от лоренцевской кривой.

Хорошим примером неоднородного уширения является допплеровский контур спектральных линий в газе. Если излучающая (или поглощающая) молекула движется по направлению к наблюдателю со скоростью v_z, то частота ее излучения будет смещена по сравнению с собственной частотой ω_0 за счет эффекта Допплера на $\omega_0\frac{v_z}{c}$. Поскольку скорость v_z подчиняется распределению Максвелла $W(v_z)dv_z = Ae^{-\frac{Mv_z^2}{2kT}}dv_z$, эти смещения образуют статистический контур гауссовской формы с дисперсией $\sigma^2 = \frac{kT}{Mc^2}\omega_0^2$ (M – масса частицы). Этот контур составлен из однородно уширенных лоренцевских линий с шириной, обратно пропорциональной времени свободного пробега [см. (9.8)]. Однако, несмотря на ясность исходной физической

картины, вычисление суммарного, наблюдаемого контура представляет трудную задачу, поскольку статистика максвелловского распределения и статистика свободных пробегов тесно связаны друг с другом. Полный разбор проблемы допплеровской линии содержится в книге Бурштейна (часть I, стр.147).

Гауссовский контур описывает статистическое распределение локальных окружений в любой фиксированный момент времени. Если бы окружение вокруг каждой молекулы не изменялось, он являлся бы реальной огибающей лоренцевских линий. В этом смысле его называют **статическим** контуром. Однако на самом деле окружение изменяется. Вследствие поступательного броуновского движения молекула со средней частотой $\frac{1}{\tau_c}$ меняет локальное окружение и поэтому вместо линии на частоте ω_i начинает излучать линию на другой частоте ω_k.



Спектральная диффузия

Таким образом, отдельные составляющие статистического контура вследствие движений в среде меняются местами, переходя из одного места в контуре в другое (так называемая спектральная диффузия). Это приводит к тому, что наблюдаемая форма линии будет отличаться от статического контура.

Если частота спектральной диффузии не слишком велика, то каждая лоренцевская линия внутри статконтура будет дополнительно уширяться. Но поскольку ширина лоренцевской линии часто значительно меньше ширины статконтура, это не приведет к видимому уширению наблюдаемой линии. Такая картина будет наблюдаться, пока $\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}\,\tau_c \gg 1$, где $\overline{\Delta\omega^2} = \overline{(\omega-\bar\omega_0)^2}$ – дисперсия статического контура. Если же

$$\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}\,\tau_c < 1\ , \qquad (9.21)$$

то с дальнейшим уменьшением τ_c суммарный контур будет сужаться, и его ширина, как можно показать (см. книгу Бурштейна, часть I, стр.137), определяется формулой

$$\Delta\omega_{1/2} = 2\,\overline{\Delta\omega^2}\,\tau_c\ . \qquad (9.22)$$

Причину сужения можно понять, если рассмотреть обмен только двух лоренцевских линий, центрированных на частотах ω_i и ω_k. Если цуги обеих синусоид длятся в среднем τ_c, то суммарный процесс мы воспринимаем как две синусоиды только тогда, когда фазы обеих синусоид за время τ_c сильно отличаются, т.е. когда $\omega_i\tau_c - \omega_k\tau_c \gg 1$.



Две перемежающиеся синусоиды

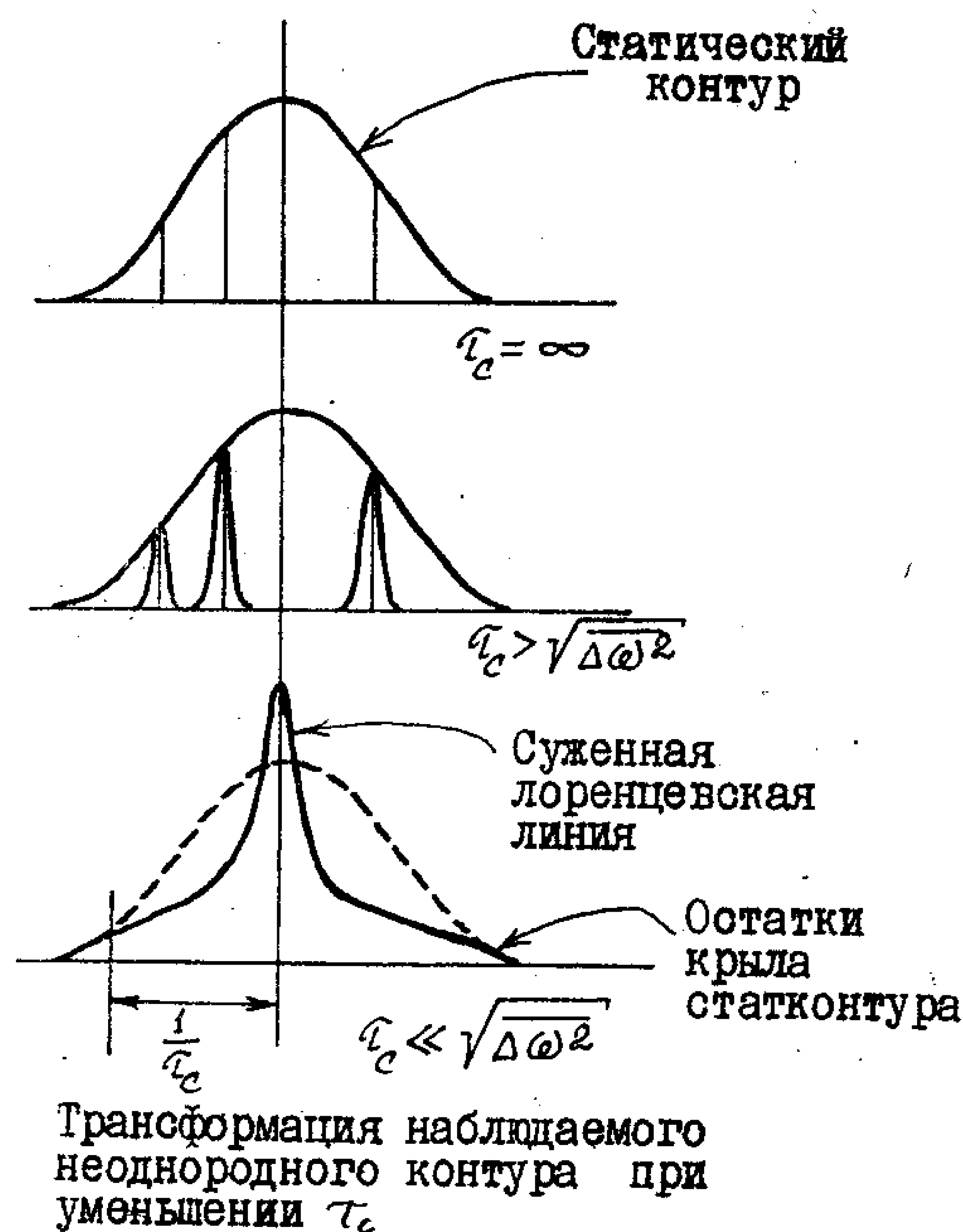
Если же τ_c настолько коротко, что при смене частоты не успевает набежать значительная фаза, т.е. если

$$(\omega_i - \omega_k)\,\tau_c \ll 1, \qquad (9.23)$$

то мы две синусоиды не сможем различить и увидим одну синусоиду со средней частотой

$$\bar{\omega} = \rho_i\,\omega_i + \rho_k\,\omega_k\,,$$

где ρ_i – статистический вес осцилляторов с частотой ω_i. Чем меньше τ_c, тем меньше будут отличаться фазы, и тем уже, следовательно, будет усредненная линия.*) Легко понять, что эта линия должна иметь лоренцевский контур. Если принять во внимание и другие линии статистического контура, то условие малости набега фаз (9.23) перейдет в условие сужения (9.21).



Трансформация наблюдаемого неоднородного контура при уменьшении τ_c

Сделаем оценки. Спектральная диффузия в жидкости может быть осуществлена обычной поступательной диффузией молекул, приводящей к переходу молекулы из одного локального окружения к другому. Средняя частота поступательной диффузии $\nu_{диф}$ определяется формулой Эйнштейна

$$\mathcal{D} = \frac{r^2}{6}\,\nu_{диф}\,,$$

где r – среднее расстояние одного скачка. Полагая $\mathcal{D} = 2\cdot10^{-5}$ см^2/сек (типичное значение коэффициента диффузии для всех жидкостей при комнатной температуре), $r = 3$ Å, получим

*) Такое слияние и сужение двух линий легко наблюдается в магнитном резонансе.

$$\nu_{диф} = \frac{6\mathcal{D}}{r^2} = \frac{6\cdot2\cdot10^{-5}}{9\cdot10^{-16}} \approx 10^{11}\,сек^{-1}.$$

Условие сужения (9.21) принимает вид

$$\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}} < \nu_{диф}$$

или

$$\Delta\omega_{1/2}^{стат}\,[см^{-1}] \equiv \frac{\sqrt{\overline{\Delta\omega^2}}}{2\pi c} < \frac{\nu_{диф}}{2\pi c} = 0{,}5\,см^{-1}.$$

Итак, если статический контур уже 0,5 см$^{-1}$, то он не будет приводить к неоднородному уширению. Линия будет лоренцевской (в центре) с шириной, определяемой формулой (9.22). Если же статический контур шире 0,5 см$^{-1}$, то он приводит к дополнительному неоднородному уширению сверх однородного лоренцевского. Например, в кристаллах $\tau_c^{-1} = \tau_{диф}^{-1} \ll 10^{11}$ гц, и такая малая частота не в силах сузить статический контур шириной в доли см$^{-1}$. Значит, в кристаллах должно всегда проявляться неоднородное уширение.

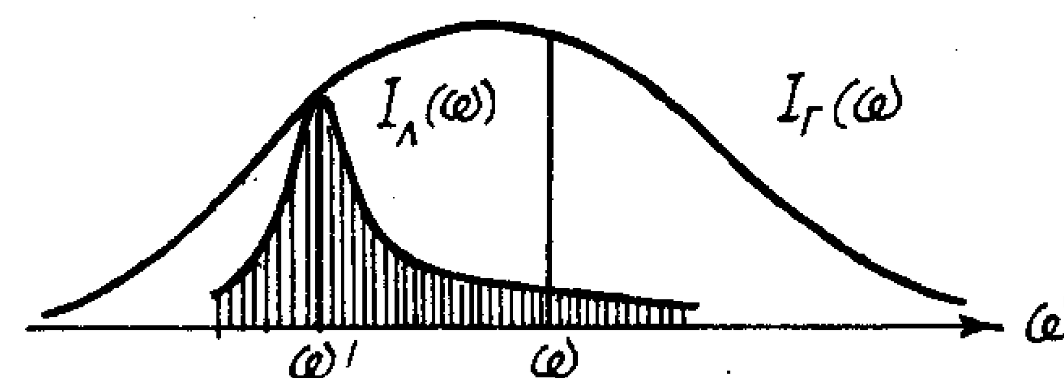
Приведенные соображения весьма осложняют анализ экспериментального материала по форме линии. Именно, всегда нужно выяснять, дает ли вклад в наблюдаемый контур неоднородное уширение. В экспериментах, описанных в предыдущем параграфе и принадлежащих Ракову [2], этот автор приходил к выводу, что линии имеют лоренцевскую форму и, следовательно, уширены однородно. Однако опыты, проделанные недавно Жижиным и Усмановым [3] с помощью более совершенной аппаратуры, показали, что форма линии (в ИК-поглощении) слегка, но вполне заметно отклоняется от лоренцевского контура. Для анализа своего эксперимента эти авторы предположили, что имеется вклад неоднородного уширения и что механизмы однородного и неоднородного уширения статистически независимы. Для статистически независимых процессов функции корреляции перемножаются, поэтому общая функция корреляции имеет вид

$$k(t) = k_г(t)\,k_л(t)\,. \qquad (9.24)$$

Индекс "г" относится к неоднородному гауссовскому контуру, индекс „л" – к однородному лоренцевскому. Фурье-образом произведения двух функций, как известно, является их интегральная свертка. Поэтому результирующая форма линии описывается формулой

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} I_г(\omega')\,I_л(\omega-\omega')\,d\omega' = \int_{-\infty}^{\infty} I_г(\omega-\omega')\,I_л(\omega')\,d\omega'. \qquad (9.25)$$

То, что результирующий контур двух независимых механизмов уширения является сверткой двух контуров, можно показать непосредственно. Рассмотрим лоренцевскую составляющую гауссовского контура, центрированную на частоте ω'. Ее вклад в интенсивность на частоте ω будет $I_{\text{л}}(\omega-\omega')$. Статистический же вес этого лоренцевского контура есть $I_{\text{г}}(\omega')$. Таким образом, общий вклад нашей однородной линии в суммарный контур будет $I_{\text{г}}(\omega')\, I_{\text{л}}(\omega-\omega')$. Суммируя теперь вклады от всевозможных лоренцевских линий, получаем свертку (9.25).



Важным частным случаем применения формулы (9.25) является учет аппаратурного искажающего действия на форму линии. Любой спектральный прибор при подаче на его вход монохроматического сигнала выдает на выходе (из-за дифракции света на оправе объектива) некоторую функцию $a(\omega)$. Этот отклик прибора на монохроматический сигнал называется его аппаратной функцией. Уширяющее действие прибора можно формально считать дополнительным источником уширения линий вещества, который, конечно, статистически независим с молекулярными причинами уширения. Поэтому в согласии с (9.25) наблюдаемый контур $I_{\text{набл}}(\omega)$ будет связан с истинным контуром $I_{\text{ист}}(\omega)$ соотношением

$$I_{\text{набл}}(\omega)=\int_{-\infty}^{\infty} I_{\text{ист}}(\omega')\, a(\omega-\omega')\, d\omega' . \qquad (9.26)$$

Таким образом, для определения истинной формы линии необходимо решать интегральное уравнение. В работе Жижина и Усманова эта трудность разрешается тем, что ширина аппаратной функции выбирается много меньшей ширины истинного контура.

Перейдем снова к обсуждению формы линии в жидкости. Свертка гауссовского и лоренцевского контуров называется функцией Фойгта (*Voigt*). Эта функция подробно табулирована в работе [4], так что, сравнивая с табличными наблюдаемый контур, можно определить ширину гауссовской и лоренцевской составляющих. Это и сделано в обсуждаемой работе Жижина и Усманова. Оказалось, что $\Delta\omega^{\text{г}}_{1/2} = 2\pm1\,\text{см}^{-1}$, а $\Delta\omega^{\text{л}}_{1/2} \approx 10\,\text{см}^{-1}$ (для циклогексана). Существенным подтверждением интерпретации гауссовской составляющей как неоднородного уширения, обязанного локальному диполь-дипольному взаимодействию, является тот факт, что найденная $\Delta\omega^{\text{г}}_{1/2}$ практически не

зависит от температуры и одинакова в жидкости и кристалле. Считая всю лоренцевскую составляющую обусловленной броуновским вращением и описывая ее температурное поведение формулой (9.17), можно найти барьер переориентации. Он оказался для циклогексана равным $u_{\text{ор}} = 0{,}6$ ккал/моль. Напомним, что в процедуре Ракова получалась цифра 2,8 ккал/моль, которая совпадала с энергией активации вязкости. Тот факт, что потенциальные барьеры для переориентации и вязкости теперь оказываются не одинаковыми, неприятен. Он, казалось бы, противоречит броуновскому вращательному механизму уширения. Однако делать окончательные выводы еще преждевременно. Жижин и Усманов не учитывали "остаточную" ширину, т.е. пренебрегали другими механизмами однородного уширения, кроме броуновского вращения, что сомнительно. Неясно, правильна ли интерпретация двух контуров. В частности, непонятно происхождение неоднородного контура в циклогексане, молекулы которого не имеют локальных дипольных моментов. И наконец, неясно основное: можно ли считать независимыми механизмы однородного и неоднородного уширения. Таким образом, мы находимся только в начале проблемы интерпретации формы колебательных линий в жидкости. Работа Жижина и Усманова является, по-существу, первой подробной работой, в которой анализируется именно форма линии. Обычно же польза информации, которую дает форма линии, недооценивается. Например, во многих работах (Сечкарев [5]) ряд линий считается уширенными по диполь-дипольному механизму. Но форма линии при этом не анализируется. Если бы она сильно отклонялась от лоренцевской, - это было бы сильным аргументом в пользу такой интерпретации. И, наоборот, близость контура к лоренцевскому противоречила бы ей.

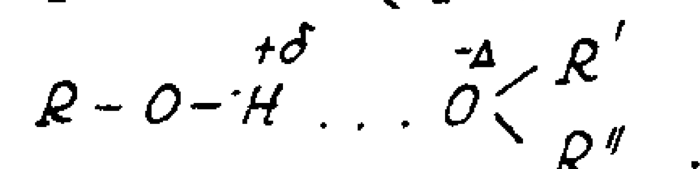
Глава I0

СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

В предыдущей главе мы рассмотрели проявления в колебательных спектрах универсальных ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Сейчас мы подробно разберем влияние на спектры водородной связи – наиболее характерного специфического взаимодействия.

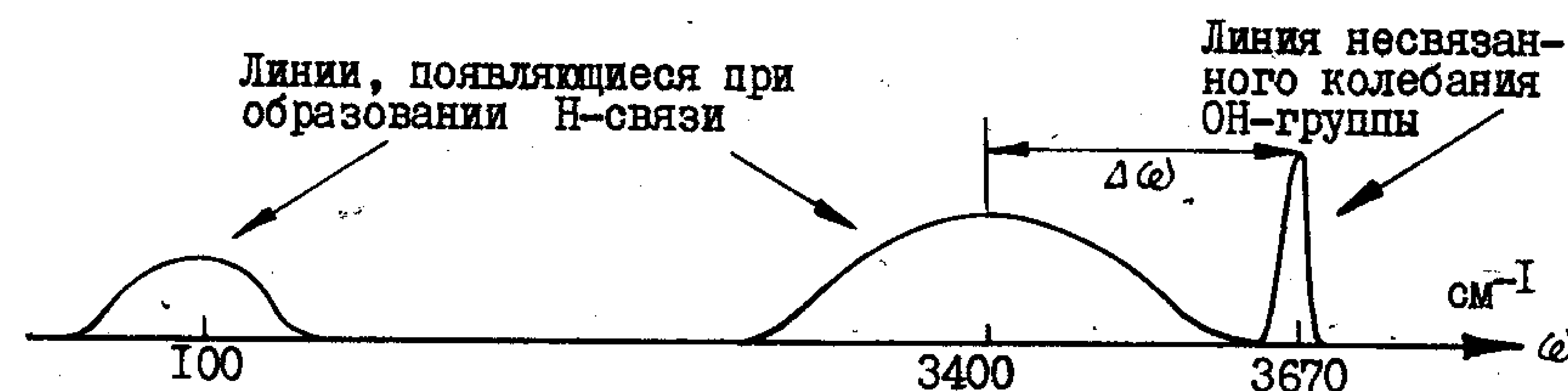
§ I0.I. Основные закономерности

Водородная связь (сокращенно Н-связь) – это особый вид взаимодействия, которое связывает группы, имеющие атом водорода с избыточным положительным зарядом (обычно это группы $O-H$ или $N-H$) с другими группами, заряженными отрицательно, например,



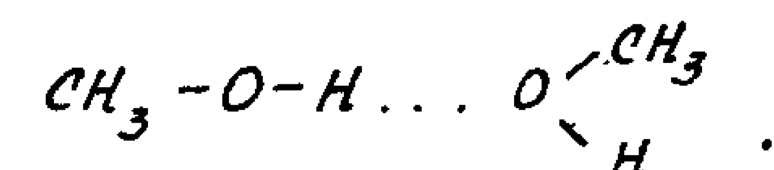
Первые группы обозначаются донором протона, вторые – акцептором. Энергия водородной связи составляет 4-8 ккал/моль, т.е. она занимает промежуточное положение между химической связью ($\sim$ I00 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$) и ван-дер-ваальсовским взаимодействием (не более 0,5 ккал/моль на один парный контакт). С химической связью водородную связь роднит насыщаемость и направленность. Водород одной гидроксильной группы может образовать только одну водородную связь, а донорная и акцепторная группа должны быть определенным образом ориентированы, что связь была возможна: угол О–Н–О не должен сильно отличаться от I80°. Однако энергия водородной связи не очень сильно превышает тепловую энергию (kT = 0,6 ккал/моль при 300°К), и поэтому тепловое движение в состоянии ее разорвать.

Основное проявление водородной связи в колебательных спектрах (как в ИК, так и в КР) заключается в том, что линия валентных колебаний О–Н-группы (которая в парах имеет частоту $\sim$ 3670 см$^{-1}$) смещается в сторону низких частот. Одновременно при низких частотах ($\sim$ I00 см$^{-1}$) появляется новая линия, которой не было в парах.

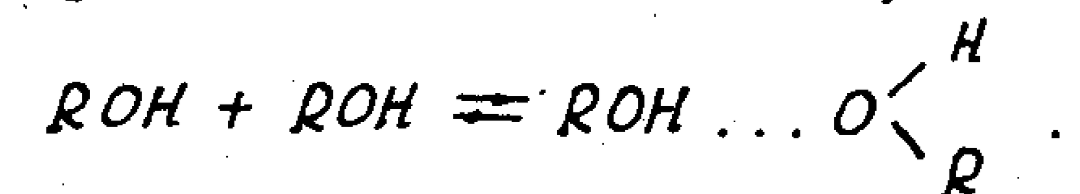


Проявление водородной связи в колебательных спектрах

Существенной особенностью обеих линий является их значительная ширина, зачастую превышающая I00 см$^{-1}$. Интерпретация сдвинутой широкой полосы валентных колебаний вытекает из следующих экспериментальных фактов. Рассмотрим для примера водородную связь, возникающую между молекулами метилового спирта



В газе наблюдается только узкая невозмущенная линия гидроксильной группы на частоте 3670 см$^{-1}$, в жидкости – только широкая полоса с центром на 3400 см$^{-1}$. Если увеличивать плотность газа, то в некоторый момент будут наблюдаться обе линии одновременно. При повышении плотности положение линий не изменяется, но они перекачиваются друг в друга: интенсивность широкой полосы растет, а узкой линии падает. Аналогичная перекачка будет наблюдаться, если метиловый спирт разбавлять нейтральным (не вступающим в Н-связи) растворителем, например, CCl_4. При концентрации спирта 5 объемных процентов наблюдаются обе линии, дальнейшее уменьшение концентрации спирта приводит к исчезновению широкой полосы и росту узкой линии. Повышение температуры также приводит к перекачке широкой линии в узкую. Все эти факты можно истолковать только одним способом: широкая полоса принадлежит О–Н группе комплекса R-О–Н...О$<^{H}_{R}$, который находится в равновесии с несвязанными, мономерными молекулами



Разбавление в нейтральном растворителе и повышение температуры смещают это равновесие в сторону свободных молекул.

Новая полоса в области низких частот интерпретируется как межмолекулярное колебание связанных молекул в комплексе: три по-

ступательных и три вращательных степени свободы одной из молекул (имевшие нулевые частоты) превращаются в комплексе в шесть колебательных движений. Их частоты малы из-за большой массы колеблющихся частиц и вследствие слабой связи молекул в комплексе. Таким образом, линии межмолекулярных колебаний являются непосредственным проявлением водородной связи, тогда как широкая полоса в области валентных колебаний отражает лишь возмущение Н-связью внутримолекулярного осциллятора О-Н. Однако ввиду экспериментальных трудностей при изучении линий низких частот межмолекулярные колебания (или, как иногда говорят, колебания водородной связи) изучены слабо. Поэтому мы будем заниматься только возмущенными линиями группы ОН.

Какова причина, что частота осциллятора ОН в комплексе смещена в сторону низких частот? Ее можно было бы искать в связи этого осциллятора с межмолекулярными осцилляторами. Но, согласно результатам параграфа 6.I, частоты осцилляторов после взаимодействия должны находиться вне интервала частот до взаимодействия, и поэтому линия ОН смещалась бы в этом случае в сторону высоких частот. Сдвиг в сторону низких частот можно объяснить только уменьшением силовой постоянной связи О-Н. Об ослаблении взаимодействия между атомами в ОН-группе говорит удлинение расстояния ОН при образовании Н-связи, следующее из экспериментов по нейтронной дифракции.

Очень важной закономерностью является связь сдвига $\Delta\omega$ линии валентного колебания ОН с силой водородной связи. Именно, оказывается, что энергия (вернее, энтальпия ΔH) водородной связи пропорциональна сдвигу $\Delta\omega$. Эта корреляция устанавливается экспериментально и справедлива для очень большого числа исследованных Н-связей. В литературе часто используется форма корреляции, предложенная Бэджером и Бо́ром:

$$|\Delta H| = 0{,}63 + 0{,}016\,\Delta\omega \qquad (10.1)$$

(ΔH - в ккал/моль, $\Delta\omega$ - в $см^{-1}$). Однако ее можно выразить и в другом виде, например:

$$|\Delta H|(ккал/моль) = 1 + \frac{1}{2}\,\frac{\Delta\omega}{\omega_0}\,10^2, \qquad (10.2)$$

который следует из данных, приведенных в работе [I]. Для сдвигов $\Delta\omega = 200\ см^{-1}$ обе эти формулы дают энергию Н-связи $|\Delta H| = 3{,}8\ \frac{ккал}{моль}$.

Величина сдвига $\Delta\omega$ является характерным признаком разных

типов водородной связи, например:

	$\Delta\omega$, $см^{-1}$
$O-H \ldots O<$	200 - 400
$N-H \ldots O<$	200 - 400
$-C\equiv C-H \ldots O<$	~ 50
$Cl_3CH \ldots O<$	< 10

Мы видим, что в водородную связь могут вступать и СН-группы. Но это является исключением и свойственно только тем соединениям (ацетилен, хлороформ), в которых на водороде СН-группы имеется заметный положительный заряд. Если к водородной связи хлороформа применить корреляционные формулы (10.1) или (10.2), то для ее энергии получится цифра < 1,0 ккал/моль, в то время как из термодинамики следует ΔH = 2-4 ккал/моль (для связи хлороформ - ацетон). Это означает, что формулы (10.1) и (10.2) не имеют универсальной применимости. Они не оправдываются для очень слабых Н-связей, а также для очень сильных, подобных тем, которые имеют место в кристаллогидратах, где сдвиги составляют зачастую тысячи $см^{-1}$ (для них нарушается линейная связь ΔH и $\Delta\omega$). Корреляции (10.1) и (10.2) хорошо работают для Н-связей, образуемых группами О-Н и $N-H$ в жидкостях.

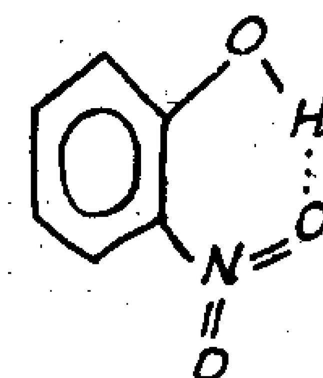
Естественно, что сила водородной связи зависит не только от типа донорной группы, но и от природы акцептора. Зафиксировав донорную группу (например, ОН молекулы фенола ⌬-ОН), и измеряя сдвиг $\Delta\omega$ для разных акцепторов, можно классифицировать акцепторные молекулы по их способности образовывать Н-связь. Так, можно установить, что наиболее сильными акцепторами являются молекулы пиридина и триэтиламина (за Н-связь ответственна неподеленная p-орбита их атомов азота), а наиболее слабыми - π-электронные облака ароматических систем. Напротив, зафиксировав акцептор, по сдвигам можно исследовать относительную силу доноров. Например, оказывается, что ОН-группа в фенолах образует более сильную Н-связь, чем в алифатических спиртах.

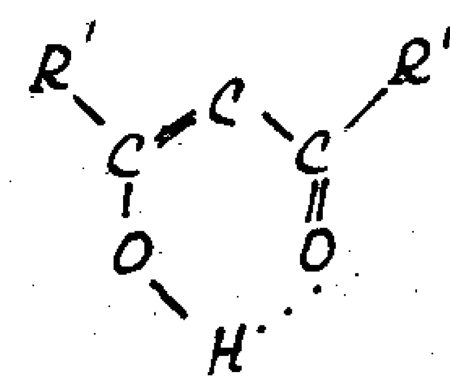
Следующая закономерность касается изменения интенсивности валентного колебания группы Х-Н, вступившей в водородную связь. Если картина сдвигов была совершенно одинаковой в ИК и КР, то интенсивности ведут себя по-разному. В инфракрасных спектрах интегральная интенсивность линии ОН резко возрастает (в расчете на одну молекулу). Интенсивность поглощения в водородно-связанном комплексе (Н-комплексе) нередко возрастает в 10 раз (для молекул воды и метилового спирта - в 12-15 раз). В спектрах комбинационного рассея-

ния количественные закономерности водородной связи изучены плохо (из-за трудностей наблюдения разбавленных растворов), но во всяком случае можно утверждать, что в КР интенсивность при образовании Н-связи не растет и, по-видимому, даже уменьшается. К примеру, жидкая вода, где все молекулы завязаны в Н-связи, является одним из наиболее сильно поглощающих в ИК-области веществ и в то же время очень слабо способна к комбинационному рассеянию. Эти закономерности, казалось бы, можно объяснить увеличением дипольного момента связи ОН при образовании водородных связей. Действительно, при увеличении $\vec{\mathfrak{M}}$ увеличится и $\frac{\partial \vec{\mathfrak{M}}}{\partial Q}$, и, следовательно, интенсивность линии ИК-поглощения. С другой стороны, в главе 8 мы выяснили, что более полярной связи соответствует более слабая интенсивность КР. Хотя дипольный момент ОН-связи, по-видимому, действительно увеличивается, все же этим нельзя объяснить полностью закономерности в изменениях интенсивностей. Ведь увеличение $\vec{\mathfrak{M}}_{OH}$ должно приводить и к увеличению интенсивности деформационного колебания ОН-группы в ИК-спектре. На самом деле интенсивность линии деформационного колебания никогда не возрастает и даже слегка уменьшается. Для совместного объяснения поведения интенсивности валентных и деформационных колебаний необходимо учитывать вклад дипольного момента водородной связи Н...О (см. следующий параграф).

Водородная связь проявляется также и на других линиях колебательного спектра. Линия деформационного колебания О-Н или N-H, которая расположена в разных соединениях на частотах 1100-1650 см$^{-1}$, при образовании Н-связи смещается всегда в сторону высоких частот и уширяется. Эти смещения, однако, очень невелики - несколько десятков см$^{-1}$, много меньше, чем у валентных колебаний, и они редко используются при спектроскопическом изучении характеристик водородной связи. Изменения наблюдаются также и в линиях акцептора. Наиболее хорошо изученной в этом смысле является карбонильная группа С=О, характеристическая линия валентного колебания которой на $\sim$ 1710 см$^{-1}$ смещается при вступлении в Н-связь в сторону низких частот на 10-20 см$^{-1}$. Существенной особенностью всех этих изменений является их дискретный характер: одна линия исчезает, а другая появляется на другой частоте.

Чтобы закончить обзор наблюдаемых закономерностей, нужно упомянуть о существовании внутримолекулярной водородной связи, т.е. Н-связи между донорной и акцепторной группами одной и той же молекулы, например:



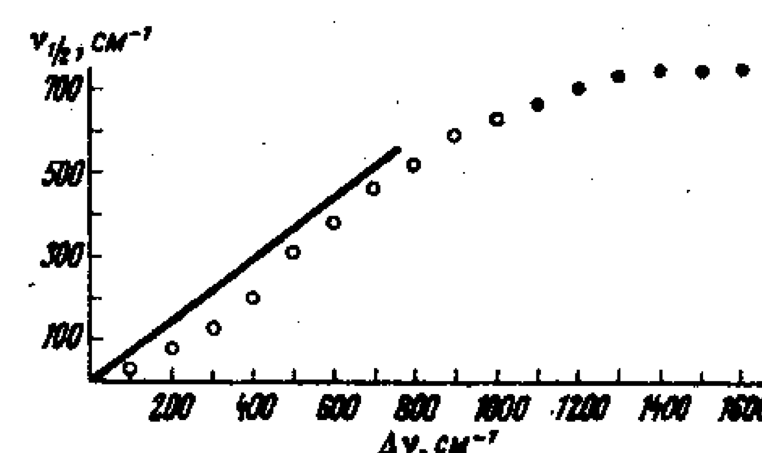


Характеристики внутримолекулярных водородных связей определяются в значительной степени геометрией молекулы и поэтому подвержены гораздо более слабым флуктуациям, чем в межмолекулярных Н-комплексах. Естественно, что при разведении молекул с внутримолекулярными Н-связями в инертном растворителе или при повышении температуры не будет наблюдаться перекачка широкой полосы в узкую. По этому признаку внутримолекулярные водородные связи можно отличать от межмолекулярных. Внутримолекулярные Н-связи играют большую роль в строении больших молекул, например, белков и полимерных нуклеиновых кислот.

§ 10.2. Проблема ширины линий

Мы уже упоминали, что характерным признаком линий, возмущенных водородной связью, является чрезвычайно большая их ширина. Для валентных колебаний О-Н-группы эмпирически установлена линейная зависимость между полушириной и сдвигом

$$\Delta\omega_{1/2} = 2{,}5\,см^{-1} + 0{,}72\ \Delta\omega, \qquad (10.3)$$



Корреляция между шириной и сдвигом. Точки вычислены по кривой $(R_{O...O}, \omega_{OH})$, см.стр.190

т.е. чем сильней Н-связь, тем шире линия О-Н в Н-комплексе. Объяснение большой ширины линий и закономерностей ее поведения наталкивается на большие трудности. Прежде всего возникает вопрос: однородное это уширение или неоднородное? Если однородное, то линия должна иметь лоренцевскую форму с шириной $\Delta\omega_{1/2} = \frac{1}{\pi c \tau_c}$ [см. (9.8)]. Подставляя сюда типичную ширину $\Delta\omega_{1/2}$ = 300 см$^{-1}$, найдем, что время корреляции возмущающего процесса должно быть τ_c = $3\cdot10^{-14}$ сек. Какова может быть физическая природа такого процесса? Его средняя частота соответствует $\sim$1000 см$^{-1}$, т.е. частотам внутримолекулярных колебаний. Однако динамические колебания, как мы знаем, не могут приводить к уширению, а шум в среде с частотами $\sim$ 1000 см$^{-1}$ неизвестен. Поэтому

сомнительно, что ширины $\gtrsim$ 300 $см^{-1}$ могут быть однородными. Шум в жидкости может иметь частоты $\sim 10^{13}$ гц (300 $см^{-1}$), соответствующие межмолекулярным колебаниям. Эти колебания имеют скорее стохастический, чем динамический характер, ибо представляют собой случайное блуждание молекулы по свободному объему, предоставленному ей другими молекулами. Через водородную связь такие колебания могут модулировать внутримолекулярные параметры и таким образом уширять линии. Межмолекулярные частоты $\sim 10^{13}$ гц приведут к уширению в ~ 100 $см^{-1}$. Такой механизм уширения называют модуляционным. К сожалению, он подробно не разработан, так что детальное сравнение с экспериментом пока невозможно. Как бы то ни было, но очень большую ширину (> 100 $см^{-1}$) этот механизм все равно не объясняет. Другим возражением против однородного уширения является факт, что форма линии обычно сильно отличается от лоренцевской. Таким образом, интерпретация возмущенных Н-связью линий, как однородно уширенных, весьма проблематична.

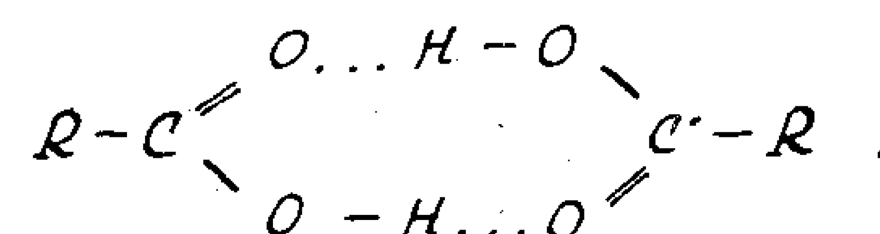
Итак, предположим, что линии уширены неоднородно. Механизм возникновения неоднородного уширения описывает так называемая флуктуационная модель. Согласно ей, водородная связь из-за малости ее энергии не может обеспечить фиксированное расположение связанных молекул относительно друг друга. В результате в жидкости будут находиться много типов комплексов $X-H\ldots Y$, отличающихся друг от друга по расстоянию $R(X-Y)$ или по углу $\angle XHY$. Одним словом, параметры Н-комплекса флуктуируют, и каждому из них будет соответствовать узкая однородно уширенная (например, броуновским вращением) линия. Таким образом, наблюдаемая линия будет представлять собой огибающую большого числа узких линий, и ее ширина будет отражать величину флуктуаций параметров межмолекулярных комплексов. Такая модель сразу снимает трудности, связанные с объяснением большой ширины и отклонением формы линии от лоренцевской. Однако, конечно, нужно доказать, что в жидкости возможны флуктуации такой величины, чтобы можно было объяснить наблюдаемую ширину. Такое доказательство пока отсутствует, и значит флуктуационная модель не может считаться доказанной. Тем не менее, она кажется более правдоподобной, чем модели однородного уширения.

Для выбора между флуктуационной моделью и моделями однородного уширения имеется хорошая экспериментальная возможность. Нужно сравнить ширину линии какого-либо вещества с водородными связями в жидком и кристаллическом состоянии. В кристалле все молекулы

находятся в узлах кристаллической решетки, и поэтому все водородные связи тождественны. Значит, если верна флуктуационная модель, то в кристалле статистический контур отсутствует, и должна наблюдаться узкая однородно уширенная линия лоренцевской формы. Если же линия однородно уширена в жидкости, то неясно, почему она должна сужаться в кристалле, поскольку при переходе в кристалл очень слабо изменяются межатомные расстояния и межмолекулярные частоты. Скорее нужно ожидать уширения, ибо Н-связи в кристалле обычно сильнее, чем в жидкости.

Известен один четкий эксперимент такого рода [2]. Он проделан с водой. Но для простоты исследовались спектры не H_2O, а молекулы HOD, растворенной в количестве 0,008 мольной доли в H_2O. Это делалось для того, чтобы избежать связи одинаковых осцилляторов в соседних молекулах, которая может привести из-за расщепления линий (см. § 6.1) к дополнительному уширению. Кроме того, поглощение чистой воды слишком велико, и для получения ИК-спектра необходимы крайне малые толщины слоев – 1 мк. Поэтому разведение тоже очень желательно. Линия осциллятора $O-D$, возмущенная водородной связью, в жидкости расположена на частоте 2502 $см^{-1}$ и имеет полуширину 148 $см^{-1}$ (при 4°С). Во льду она обнаруживается на частоте 2446 $см^{-1}$ (Н-связь несколько сильнее, чем в жидкости) и имеет ширину всего 31 $см^{-1}$ (при – 7,6°С). Сверх того, линия обладает лоренцевской формой на протяжении 12 ширин. Этот важный эксперимент является веским аргументом в пользу флуктуационного механизма уширения в жидкой воде.

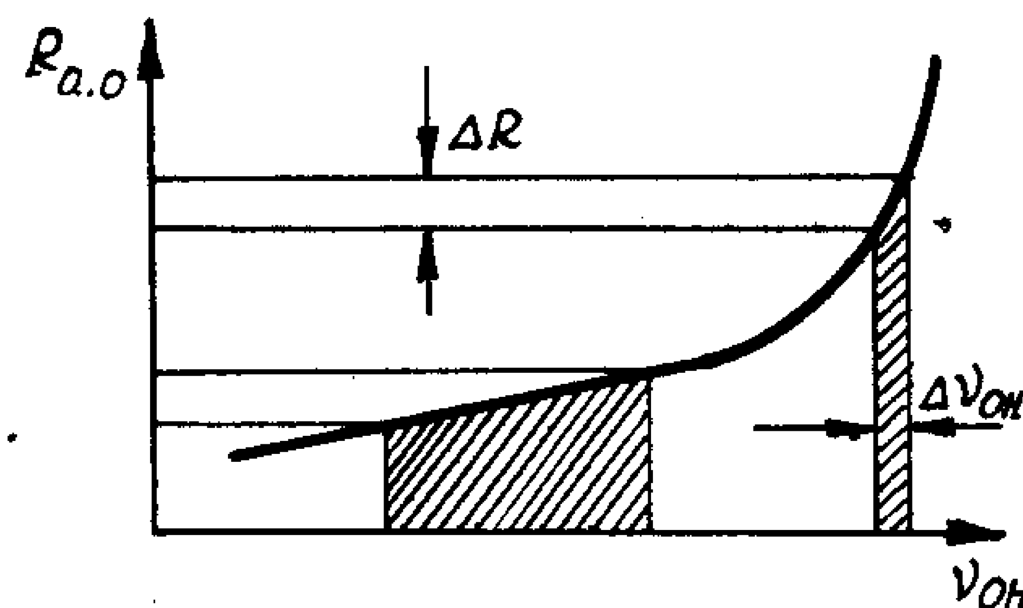
Однако сторонники однородного уширения выдвигают контраргументы. Дело в том, что карбоновые кислоты образуют димеры, связанные Н-связью, даже в парах, и там полоса валентных колебаний ОН тоже очень широка. Поскольку в парах вряд ли существуют флуктуации в конфигурации Н-комплексов, то этот факт якобы противоречит флуктуационной модели. Возражение против такой логики состоит в том, что приведенный факт может не иметь общего значения и относится только к карбоновым кислотам, которые имеют специфическую кольцевую структуру Н-комплекса



И вообще, водородная связь в разных соединениях может иметь разную природу. Поэтому не следует смешивать все факты в одну кучу.

Имеется еще одно сильное возражение против флуктуационной мо-

дели. Как может оказаться, что ширина линии пропорциональна силе (энергии) связи [см. (10.3)] ? Ведь, казалось бы, все должно быть наоборот: чем сильнее Н-связь, тем труднее отклонить ее параметры от оптимальных, т.е. флуктуации должны быть меньше и линия уже. Однако это качественное рассуждение можно опровергнуть. Дело в том, что между длиной водородного мостика О...О (в Н-связи О-Н...О) и частотой валентного колебания связанного ОН-осциллятора существует своеобразная связь, показанная на рисунке [3]. Эта связь установлена для кристаллов, но, по-видимому, аналогичная корреляция существует и для жидкостей. Вид зависимости показывает, что одному и тому же разбросу в расстояниях R (О...О) соответствует значительно больший разброс частот ν_{OH} для сильных Н-связей, чем для слабых. Таким образом, более сильные водородные связи оказываются более чувствительными к возмущениям расстояния $R_{O...O}$. Это обстоятельство и позволяет понять связь ширины со сдвигом (10.3): если принять флуктуацию расстояния ΔR (О...О) = ±0,1 Å, то ширина, вычисляемая как разброс в частотах $\Delta\nu_{OH}$, хорошо укладывается на корреляцию (10.3) (см. рис. на стр.187).



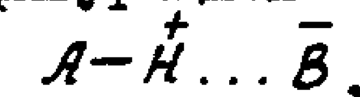
Корреляция между длиной водородного мостика и частотой валентных колебаний.

Итак, явных противоречий во флуктуационной модели водородной связи нет. Однако проблема ширины все еще остается самой неясной и неразработанной проблемой в спектроскопии водородной связи. Пока еще не существует количественной модели, которая бы предсказала форму и ширину широкой полосы.

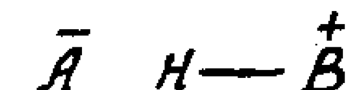
§ 10.3. Природа водородной связи

Первоначально считали, что водородная связь имеет электростатическое происхождение. О возможности такого объяснения говорят следующие цифры: два заряда в $+0,1e$ и $-0,1e$ на расстоянии 1 Å обладают энергией 3,3 ккал/моль, сравнимой с энергией Н-связи. Хотя первоначальные заряды на донорной и акцепторной группах могут быть меньше $0,1e$, при образовании Н-комплекса они поляризуют друг друга, что приводит к увеличению положительного заряда на атоме водорода и к увеличению дипольного момента О-Н-связи.

Однако при таком объяснении, как мы уже упоминали, должна расти интенсивность как валентных, так и деформационных колебаний ОН-группы. Поэтому электростатическая схема сейчас считается неверной, а говорят о донорно-акцепторной природе водородной связи. Под этим понимается, что электронная плотность переходит от акцепторной группы к донорной. На языке валентных схем это означает, что наряду с конфигурацией

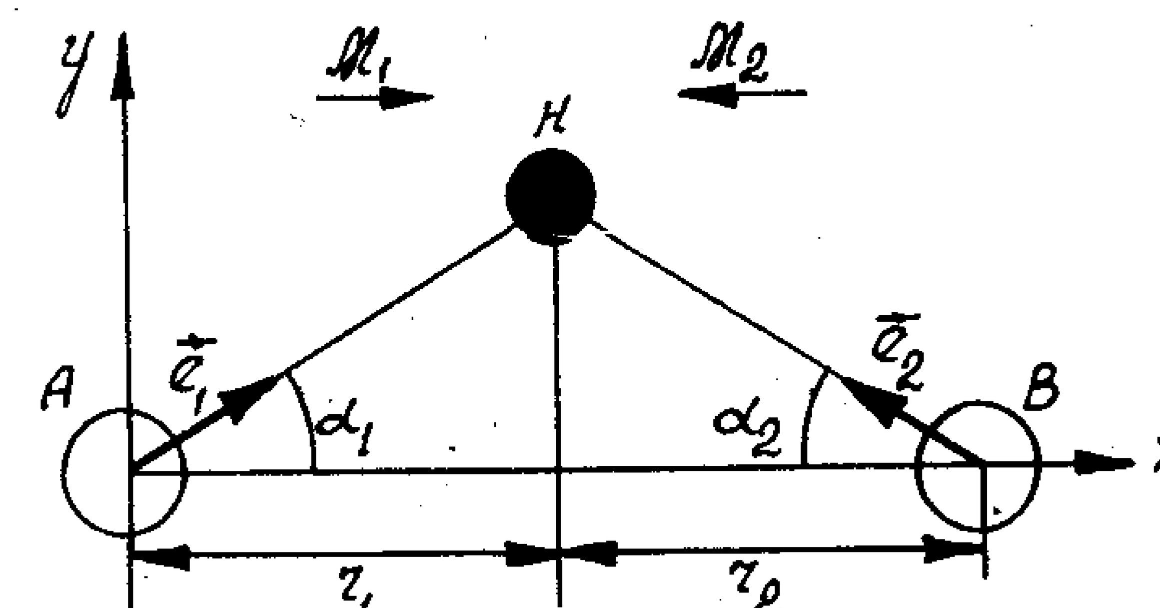


соответствующей кулоновскому взаимодействию, принимается во внимание и конфигурация



(эта идея принадлежит Н.Д.Соколову). Таким образом, в донорно-акцепторной схеме водородная связь имеет в значительной степени ковалентный характер.

Теперь рассмотрим более конкретно, почему электростатическая концепция противоречит поведению интенсивностей и как справляется с этой трудностью донорно-акцепторная модель. Для этого применим к водородной связи валентно-оптическую схему расчета интенсивностей. Для нашей цели достаточно самое примитивное рассмотрение (Иогансен [4]). Поскольку атом водорода много легче, чем те атомы, которые он связывает водородной связью, можно считать, что при его колебаниях все прочие атомы остаются на месте. Это позволяет представить Н-комплекс в виде трехцентровой модели $A-H...B$, причем $r_1 + r_2 = const$. Согласно валентно-оптической схеме, можно записать



К валентно-оптической схеме водородной связи

$$\vec{\mathcal{M}} = \mathcal{M}_1\vec{e}_1 + \mathcal{M}_2\vec{e}_2 \qquad (10.4)$$

или

$$\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_1\cos\alpha_1 - \mathcal{M}_2\cos\alpha_2$$

$$\mathcal{M}_y = \mathcal{M}_1\sin\alpha_1 + \mathcal{M}_2\sin\alpha_2 .$$

Углы α_1 и α_2 в положении равновесия равны нулю. Валентные и деформационные колебания группы $A-H$ в нашем приближении можно считать несвязанными. Поэтому $Q_{вал} \sim q_{AH} = \Delta r_1 \approx \Delta x$; $Q_{деф} \sim \alpha_1 = \frac{\Delta y}{r_1}$. Учитывая, кроме того, что ввиду неподвижности центров A и B, покачиваниями комплекса при колебаниях водорода можно пренебречь, можно

считать $\frac{\partial \vec{e}_i}{\partial Q_{вал}} = 0$. Все это позволяет нам на основе (I0.4) написать

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}_x}{\partial Q_{вал}}\right)_0 = \frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1} - \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_1} = \frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1} + \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_2},$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}_y}{\partial Q_{вал}}\right)_0 = 0,$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}_x}{\partial Q_{деф}}\right)_0 = \frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial \alpha_1},$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}_y}{\partial Q_{деф}}\right)_0 = \mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2,$$

и, следовательно,

$$\left.\begin{aligned} I_{вал} &= \left(\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1} + \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_2}\right)^2, \\ I_{деф} &= (\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial \alpha_1}\right)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (I0.5)$$

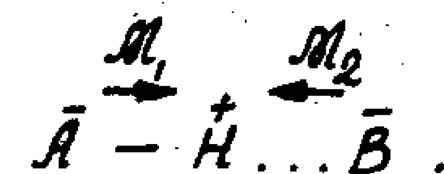
Наблюдаемому изменению интенсивностей $I_{вал} > I^0_{вал}$, $I_{деф} \leq I^0_{деф}$ соответствуют условия (нолик означает отсутствие водородной связи, $\mathcal{M}^0_2 = \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial Q_i} \equiv 0$):

$$\left.\begin{aligned} &\left|\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1} + \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_2}\right| > \left|\frac{\partial \mathcal{M}^0_1}{\partial r_1}\right|, \\ &(\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial \alpha_1} - \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial \alpha_1}\right)^2 \leq (\mathcal{M}^0_1)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial \alpha_1}\right)^2. \end{aligned}\right\} \qquad (I0.6)$$

Сначала проанализируем эти неравенства в нулевом приближении валентно-оптической схемы, когда $\frac{\partial \mathcal{M}_i}{\partial \alpha_1} = 0$ и параметры $\mathcal{M}_1$ и $\mathcal{M}_2$ имеют смысл дипольных моментов связей $A-H$ и $H-B$. При этом нужно иметь в виду, что эти дипольные моменты могут быть направлены в разные стороны - (именно этому случаю соответствуют знаки в (I0.5) и (I0.6)) или в одну сторону, тогда нужно изменить знак перед $\mathcal{M}_2$ и его производными. В нулевом приближении условие для интенсивностей деформационных колебаний примет вид

$$|\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2| \leq |\mathcal{M}^0_1|.$$

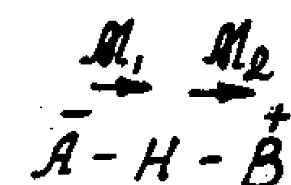
Поскольку $\mathcal{M}_1 > \mathcal{M}^0_1$ то это условие не может выполняться для случая, когда дипольные моменты направлены в разные стороны. Но именно такому случаю соответствует электростатическая модель Н-связи:



$$\overset{-}{A} - \overset{+}{H} \ldots \overset{-}{B}.$$

Значит, электростатическая модель не проходит. Переход к первому приближению валентно-оптической схемы вряд ли изменит этот вывод, ибо для выполнения второго неравенства (I0.6) нужно, чтобы производная $\frac{\partial \mathcal{M}^0_1}{\partial \alpha_1}$ была очень велика, порядка $|\mathcal{M}^0_1|$. Это очень сомнительно.

Итак, нужно принять, что дипольные моменты связей направлены одинаково. Это соответствует донорно-акцепторной концепции водородной связи



$$\overset{-}{A} - H - \overset{+}{B}.$$

Тогда неравенства (I0.6) перепишутся в виде

$$\left.\begin{aligned} &\left|\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1} - \frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_2}\right| > \left|\frac{\partial \mathcal{M}^0_1}{\partial r_1}\right|, \\ &|\mathcal{M}_1 - \mathcal{M}_2| \leq |\mathcal{M}^0_1|. \end{aligned}\right\} \qquad (I0.7)$$

Чтобы удовлетворилось первое из них, необходимо, чтобы производные $\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1}$ и $\frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_2}$ имели разный знак. Это вполне соответствует физике. Водородная связь приводит к удлинению расстояния r_1 и одновременно к увеличению момента $\mathcal{M}_1$. Значит $\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1} > 0$. Напротив, при удлинении расстояния r_2 Н-связь ослабляется, поэтому $\mathcal{M}_2$ уменьшается, так что при $r_2 \to \infty$ $\mathcal{M}_2 \to 0$. Значит $\frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_2} < 0$. Таким образом, донорно-акцепторная концепция водородной связи способна качественно объяснить поведение интенсивностей.

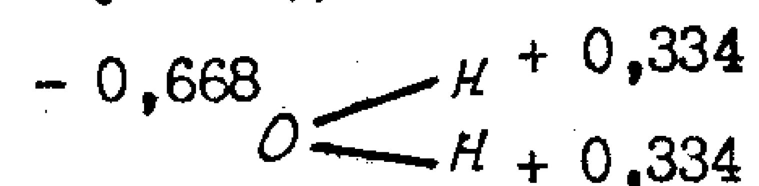
Для всех проведенных рассуждений необходимо, чтобы как $\mathcal{M}_2$, так и $\frac{\partial \mathcal{M}_2}{\partial r_2}$ были большими, сравнимыми с $\mathcal{M}_1$ и $\frac{\partial \mathcal{M}_1}{\partial r_1}$. Это означает, что дипольный момент связи $H \ldots B$ вносит существенный вклад в возрастание интенсивности валентного колебания $A-H$. Возрастание интенсивности ΔA является прямым следствием образования водородной связи в отличие от смещения $\Delta\omega$, которое является вторичным эффектом возмущения упругости внутримолекулярной связи $A-H$. Поэтому естественно искать связь между энергией Н-связи ΔH и ΔA. А.В.Иогансеном с сотрудниками на большом экспериментальном материале установлена корреляция

$$|\Delta H| = 2{,}9\, \Delta A^{1/2}.$$

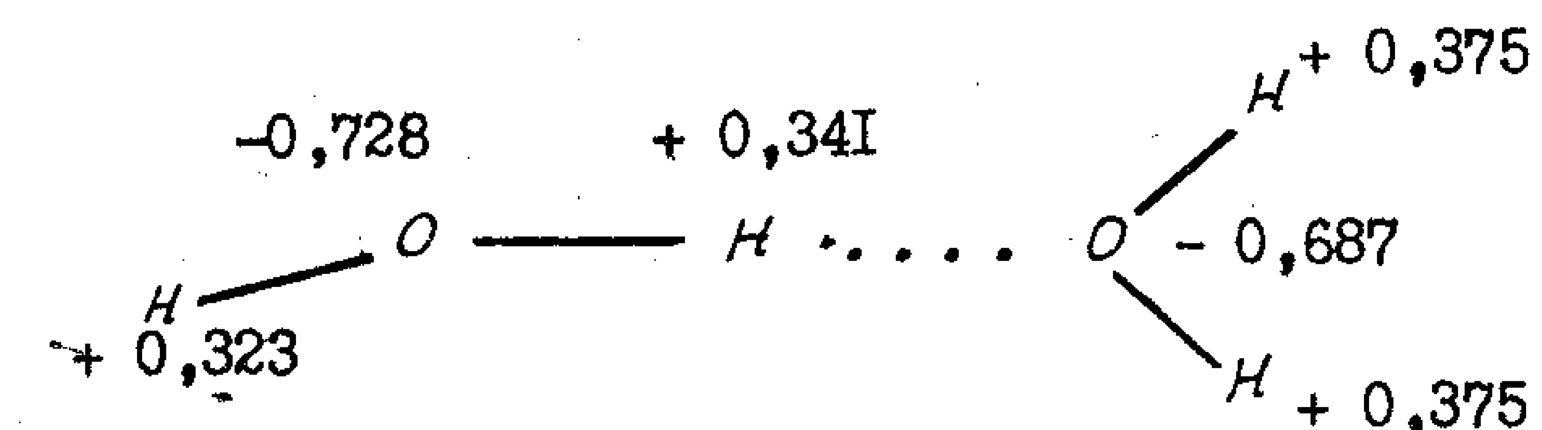
Здесь энтальпия Н-связи измеряется в ккал/моль, а под $\Delta A^{1/2}$ понимается разность корней из интегральных интенсивностей валентного колебания в условиях, когда все группы A-H образуют водородную связь и когда они не связаны (вещество разбавлено в инертном растворителе). $\Delta A^{1/2}$ измеряется в единицах 10^2 см/моль$^{1/2}$.

Донорно-акцепторная концепция водородной связи, хотя она и описывает очень важный момент: перенос электрона от акцепторной молекулы к донорной, не может тем не менее удовлетворительно описать все детали, сопутствующие образованию Н-связи. Это связано с тем, что она основывается на слишком приближенной расчетной схеме валентных структур. При помощи этой концепции чрезвычайно затруднительно описать основное проявление водородной связи в спектрах ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Эксперимент показывает, что линия ЯМР, соответствующая резонансу протона гидроксильной группы, при образовании Н-связи смещается в сторону слабого магнитного поля. Это означает, что протон становится менее экранированным электронной оболочкой. Иными словами, при образовании водородной связи положительный заряд на атоме водорода гидроксильной группы увеличивается.

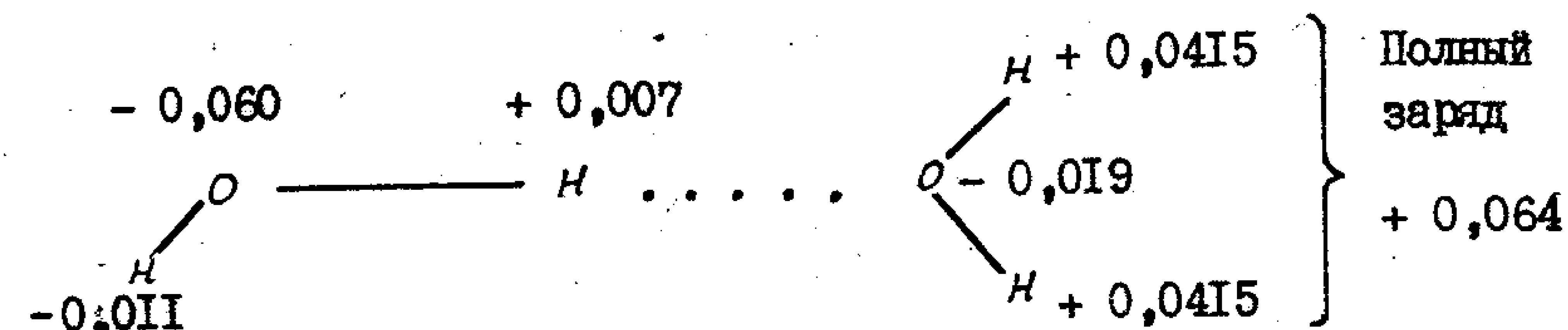
Для теоретического объяснения всех тонкостей сейчас водородную связь рассчитывают методом молекулярных орбит, который позволяет вычислить заряд на каждом из атомов системы. Для иллюстрации получаемых таким путем результатов рассмотрим данные расчетов Н-связи между двумя молекулами воды [5]. Вот каково распределение избыточных зарядов (выраженных в единицах заряда электрона) в изолированной молекуле воды



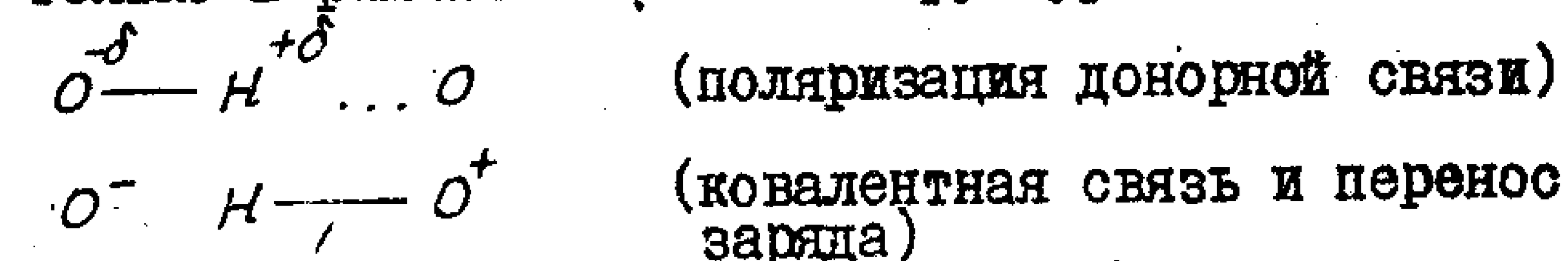
и при образовании водородной связи



Таким образом, смещение зарядов при образовании Н-связи относительно распределения в свободной молекуле выглядит так:



Отсюда видно, что (в согласии с ЯМР-экспериментом) на донорном протоне действительно появляется дополнительный положительный заряд, а также, что от акцепторной молекулы к донорной, в согласии с донорно-акцепторными представлениями, действительно переносится заряд (0,064 e). Однако полученное распределение зарядов нельзя объяснить только в рамках валентных структур

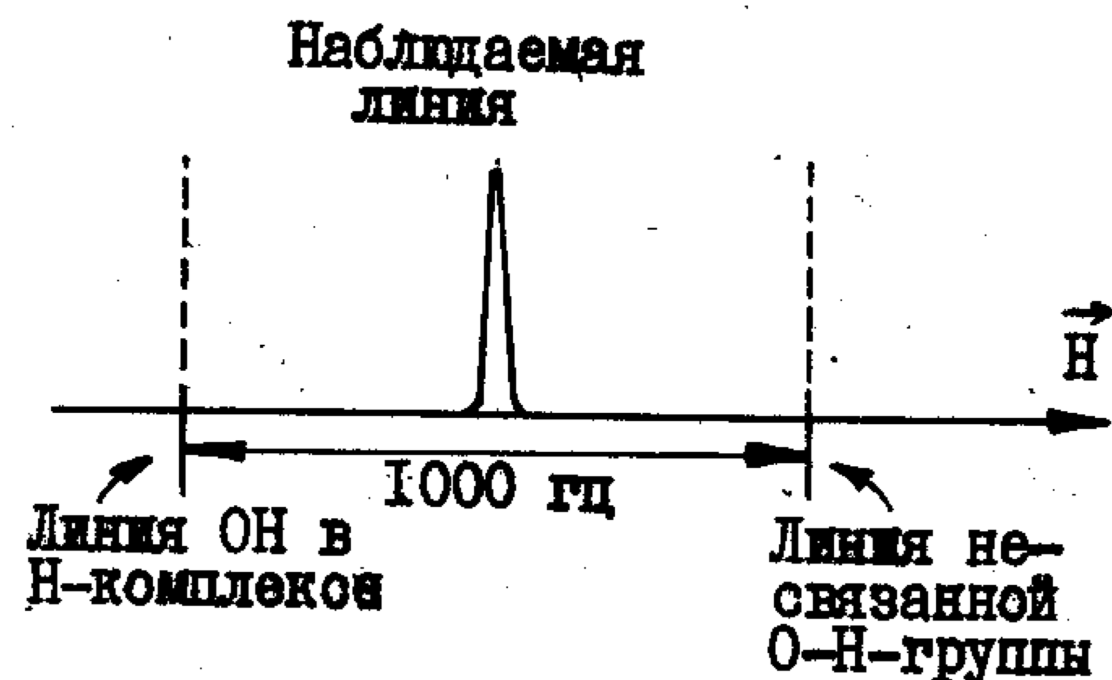


Существенно, что распределение зарядов изменяется не только на трех атомах О-Н-О, участвующих в Н-связи, но и на всех других атомах молекул. Иными словами, водородная связь как бы делокализована по всей молекуле.

Спектры ЯМР интересны еще в одном отношении. Дело в том, что при образовании водородной связи в ЯМР никогда не наблюдается перекачки интенсивности между двумя линиями, соответствующими О-Н группе в Н-комплексе и несвязанной О-Н группе. Наблюдается только одна линия гидроксильного протона, которая постепенно смещается в сторону слабого поля по мере образования Н-связи. Почему же в одних и тех же системах в колебательной спектроскопии наблюдается перекачка между двумя линиями на фиксированных частотах, а в ЯМР нет? Все дело в спектральной диффузии. Если бы мы остановили движения в среде (рассмотрели статическую картину), то в ЯМР мы действительно увидели бы две линии, причем линия ОН в комплексе отстоит от линии свободного гидроксила, примерно, на 10^3 гц. Однако в среде происходят процессы, которые приводят к обмену между этими статическими линиями. Самым важным из них является периодический разрыв и образование Н-связи


$$A-H \ldots B \rightarrow A-H+B.$$

Такая реакция в разных системах идет со скоростью 10^8 - 10^{10} сек$^{-1}$, т.е. время жизни Н-комплекса составляет 10^{-8} - 10^{-10} сек. Спустя приблизительно такой же интервал времени, Н-связь образуется

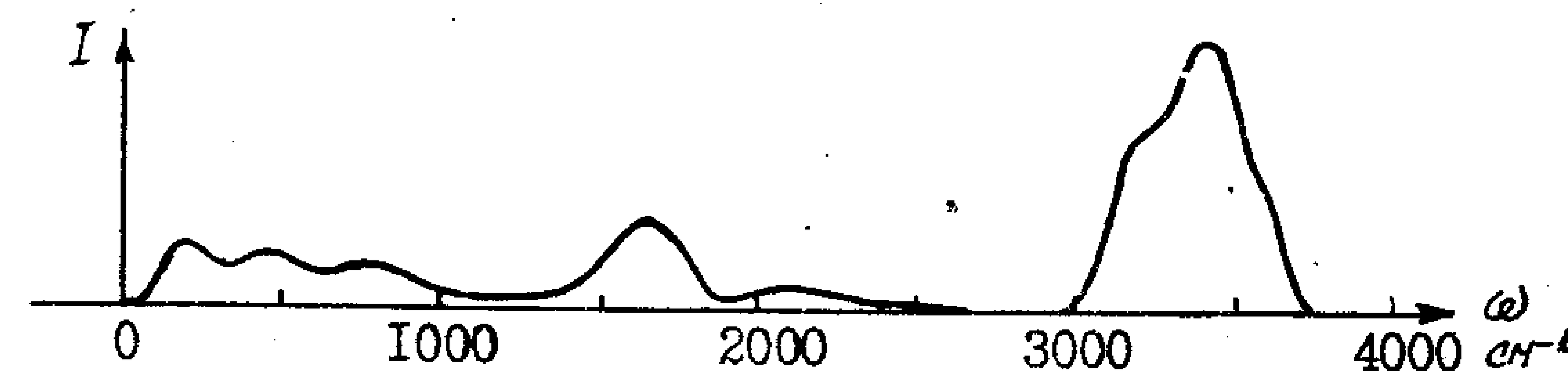


Спектр ЯМР систем с водородной связью

вновь, и, следовательно, процессы разрыва - образования водородной связи (так называемая структурная релаксация) приводят к спектральной диффузии с частотами $10^8 - 10^{10}$ гц. Таким образом, частоты обмена двух линий намного превосходят расщепление между статическими линиями 10^8 гц. Поэтому, согласно критерию (9.23), в эксперименте будет наблюдаться одна узкая линия на средней частоте. В колебательных спектрах условие (9.23) не выполняется, ибо если расщепление между линиями свободного и связанного гидроксила даже всего 10 см$^{-1}$, то это соответствует $3\cdot 10^{11}$ гц, и ни один из процессов обмена не способен усреднить статическую картину. Статическая картина, наблюдаемая в колебательной спектроскопии, дает значительно больше информации, чем спектры, усредненные спектральной диффузией. Поэтому ИК-спектры являются сейчас наиболее распространенным средством исследования водородной связи.

§ 10.4. Некоторые примеры

Мы уже не раз использовали молекулу воды для иллюстрации тех или иных теоретических положений. Рассмотрим и сейчас эту молекулу, чтобы конкретно обсудить ряд особенностей водородных связей. Структура водородных связей в жидкой воде является одним из сложнейших вопросов физики жидкого состояния. Многое здесь еще неясно. Но, очевидно, что все молекулы воды (а, быть может, и все осцилляторы О-Н) вовлечены в водородные связи, которые и определяют многочисленные аномалии жидкой воды. Поэтому в спектрах жидкой воды не видно никаких узких линий на частотах, свойственных свободной молекуле воды. Колебательный спектр жидкой воды схематически изображен на рисунке. Широкая и наиболее интенсивная полоса с центром на 3400 см$^{-1}$ принадлежит, очевидно, валентным колебаниям О-Н, возмущенным Н-связью. Она на $\sim$ 300 см$^{-1}$ смещена относительно линий симметричного и антисимметричного колебания в парах: 3657 и 3756 см$^{-1}$. Полоса имеет структуру, позволя-

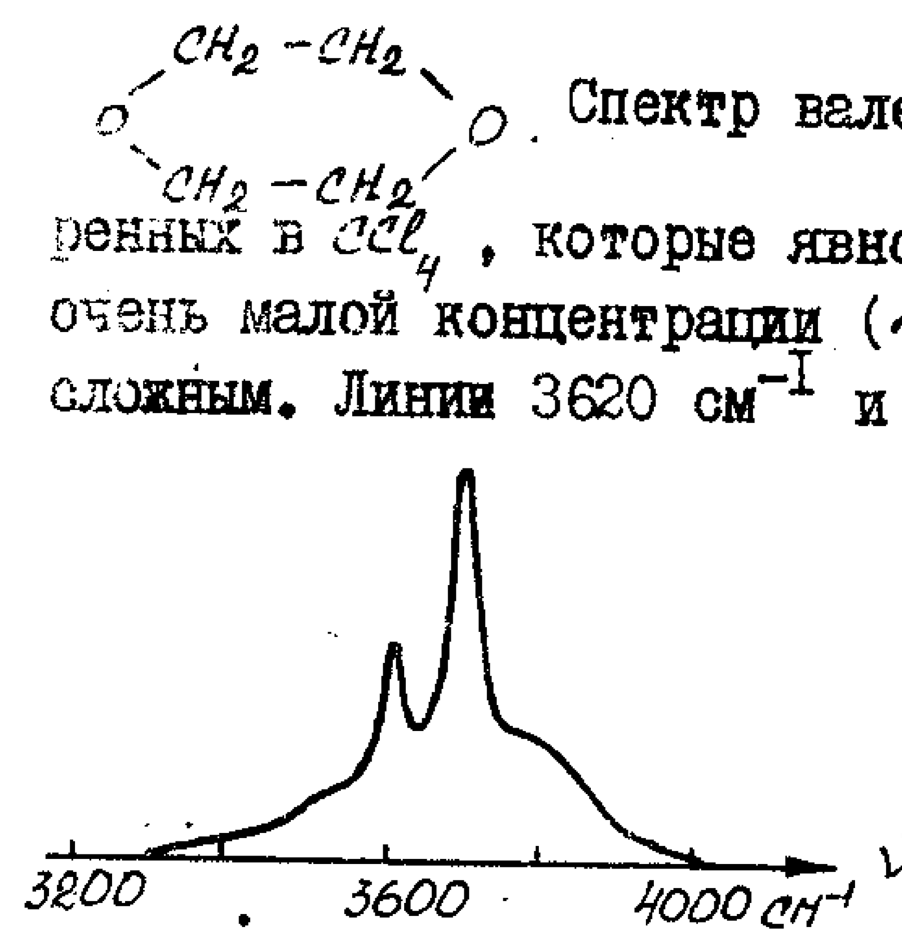


Колебательный спектр жидкой воды (схематично)

ющую думать, что она состоит по крайней мере из трех широких линий. Они очень часто интерпретируются как симметричное и антисимметричное колебания возмущенной Н-связью молекулы и как обертон деформационного колебания, усиленный резонансом Ферми. Однако для воды, как мы видели в § 10.2, наиболее вероятна флуктуационная природа контура линии. Поэтому в жидкости будет наиболее часто встречаться молекула, образующая двумя своими осцилляторами О-Н водородные связи разной силы (несимметрично нагруженная молекула). В таком случае говорить о симметричном и антисимметричном колебаниях нельзя и лучше употреблять термины синфазный и антифазный. Флуктуации частот и взаимодействие разных осцилляторов сильно осложняют картину, так что полная интерпретация контура валентных колебаний представляет сложную и пока нерешенную задачу.

Интенсивная полоса на частоте 1645 см$^{-1}$ есть, очевидно, деформационное колебание. Более низкочастотные полосы представляют межмолекулярные колебания, причем линии вблизи $\nu_T \approx 200$ см$^{-1}$ следует отнести к трем типам заторможенных трансляционных движений, а линии вблизи $\nu_{L_1} = 450$ и $\nu_{L_2} = 780$ см$^{-1}$ - к трем типам заторможенных вращений (либрациям), частоты которых должны быть больше, чем у трансляций. Тогда слабую полосу $\sim$ 2100 см$^{-1}$ нужно считать составным тоном $\nu_{деф} + \nu_{L_1}$. Мы видим, что колебательный спектр воды очень богат (сюда еще нужно добавить многие полосы высших составных тонов). Его интерпретация и объяснение поведения при изменении внешних условий - разбавлении в растворителях или изменении плотности и температуры - является предметом обсуждения многочисленных работ. Однако проблема слишком сложна и окончательного решения еще не имеет.

Определенный интерес представляют также водородные связи между водой и акцепторными молекулами. Для ее наблюдения воду растворяют до насыщения в инертном растворителе, например, CCl_4, и доливают туда постепенно молекулы акцептора, например, диоксана

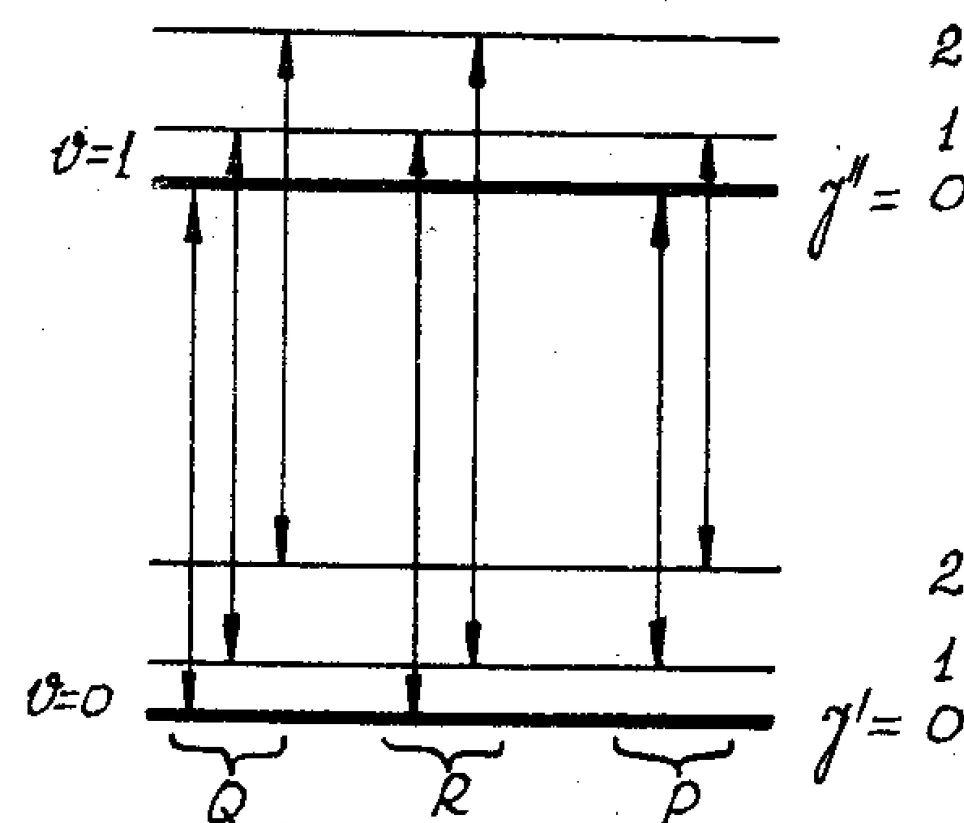


ИК-спектр валентных колебаний H_2O в CCl_4

Спектр валентных колебаний молекул воды, растворенных в CCl_4, которые явно не завязаны водородной связью из-за очень малой концентрации ($\sim 10^{-2}$ моль/л), оказывается достаточно сложным. Линии 3620 $см^{-1}$ и 3720 $см^{-1}$ – это, конечно, симметричное и антисимметричное колебания, которые смещены относительно пара всего на 36 $см^{-1}$ в сторону низких частот. Но кроме них, наблюдаются широкие крылья. Такие же крылья наблюдаются вокруг линий валентных колебаний малых "сферических" молекул типа CH_4, CH_2Cl_2, HCl, растворенных в инертных растворителях. Их объясняют P и R ветвями вращательной структуры с неразрешенными компонентами. Для молекул типа симметричного волчка (у которых совпадают два из трех моментов инерции; вода, впрочем, к таким молекулам не относится) вращательные термы описываются формулой

$$E_J = BJ(J+1).$$

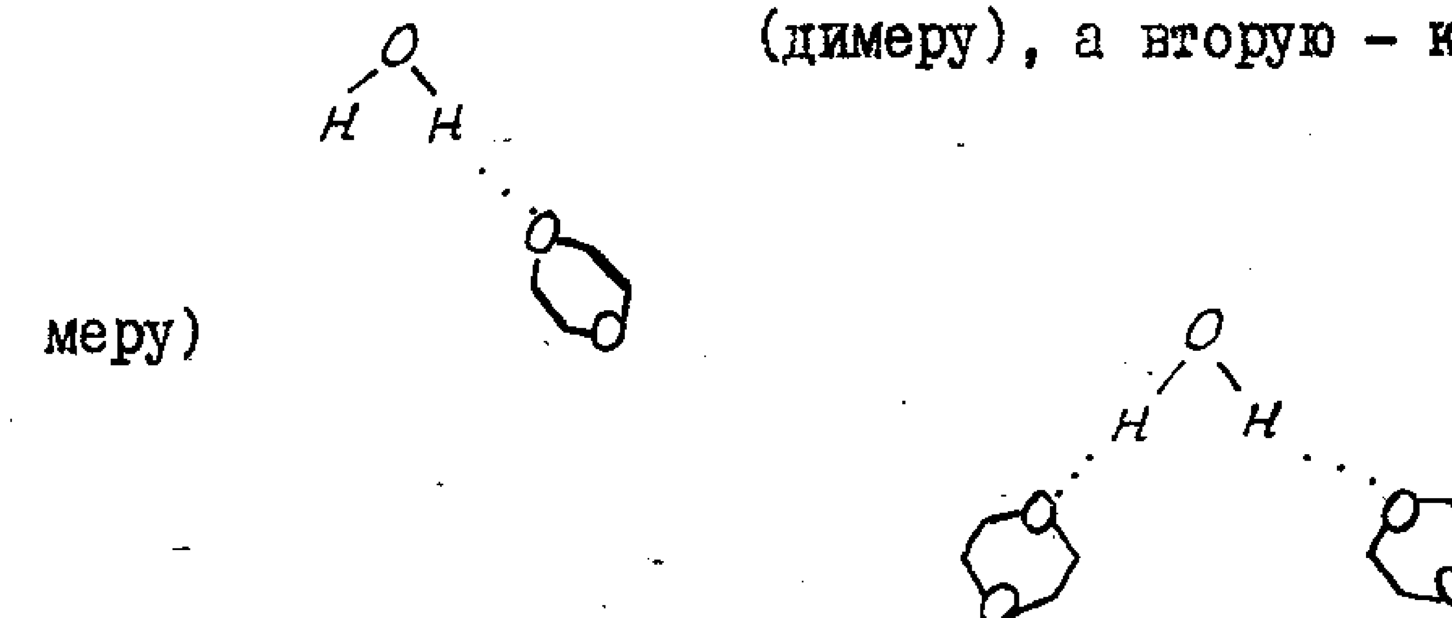
Правило отбора для вращательного квантового числа гласит: $\Delta J = 0 \pm 1$. Переходы с $\Delta J = -1$ образуют P-ветвь вращательной структуры, с $\Delta J = 0$ – Q – ветвь и с $\Delta J = +1$ – R – ветвь. Если объяснять крылья P и R ветвями (а линии 3620 и 3720 $см^{-1}$ тогда образуют Q ветвь), то это означает, что молекулы H_2O совершают в CCl_4 свободное (квантованное) вращение, а не случайные броуновские провороты. Другая, более правдоподобная интерпретация картины, заключается в том, что существуют два сорта молекул воды. Одни свободно вращаются и дают крылья (P и R – ветви). Другие связаны с молекулами среды и могут переориентироваться только случайно, они дают линии 3620 и 3720 $см^{-1}$. При повышении температуры доля вторых молекул должна уменьшаться. Это,



Вращательная структура колебательного перехода

действительно, и наблюдается, так как относительная интенсивность крыльев с температурой растет.

При добавлении к разбавленному раствору воды в CCl_4 диоксана описанные линии исчезают и вместо них постепенно появляются линии 3695, 3520 $см^{-1}$, а затем они перекачиваются в 3580, 3520 $см^{-1}$. Первую пару линий нужно отнести к несимметричному комплексу (димеру), а вторую – к симметричному (тримеру)



Интерпретация всех линий показана на рисунке. Если ввести парциальные несвязанные вырожденные осцилляторы O-H с частотой

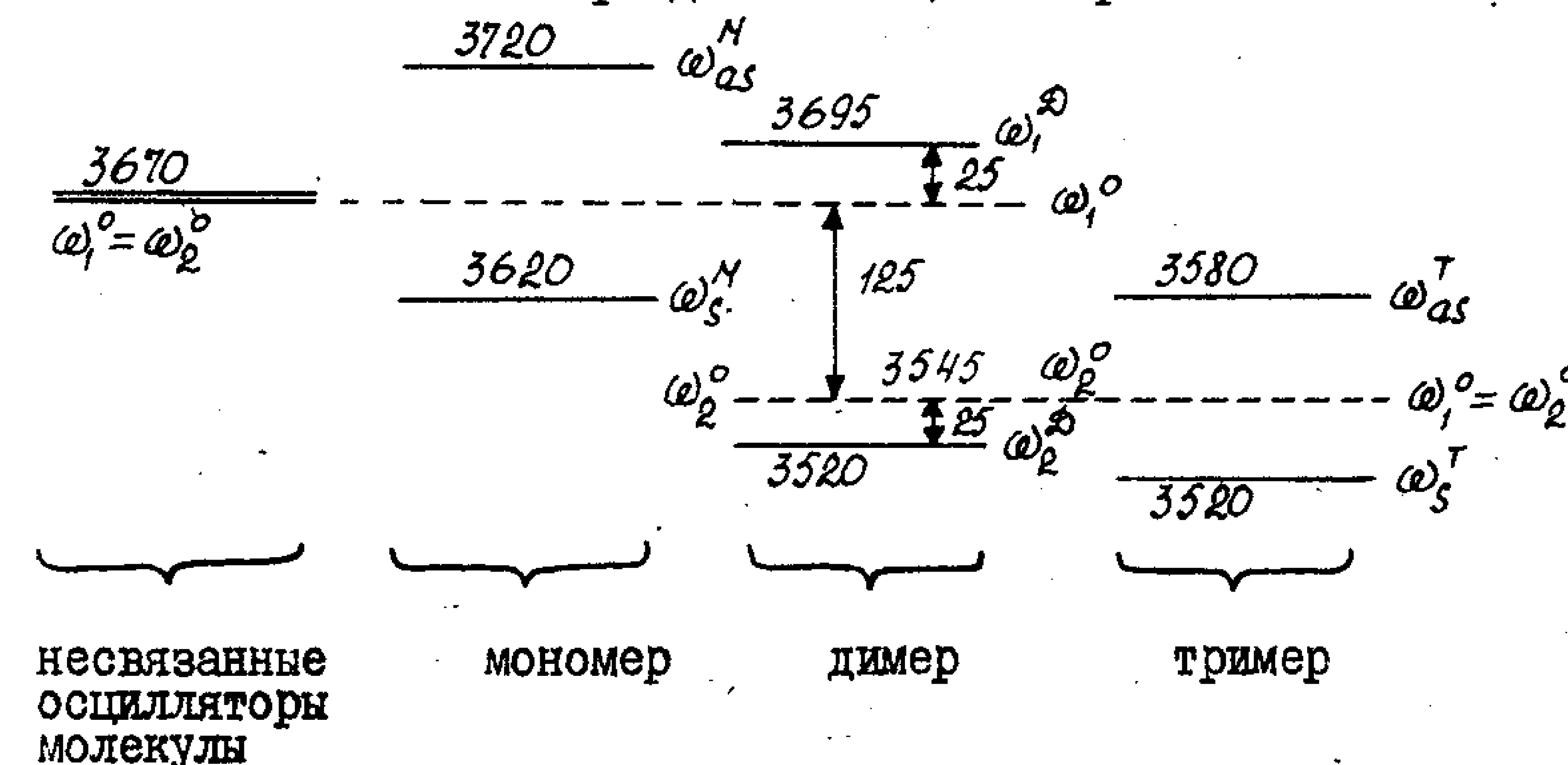


Схема уровней комплексов вода – диоксан

3670 $см^{-1}$, то в мономерной воде связь между ними снимает вырождение, и мы получаем линии 3720 и 3620 $см^{-1}$. В димере вырождение парциальных осцилляторов снимает водородная связь, а связь между осцилляторами приводит к небольшому дополнительному сдвигу в 25 $см^{-1}$ [расчеты делаются по формуле (6.2)]. В тримере оба парциальных осциллятора вступают в H-связь, они снова вырождены, и расщепление уровней обусловлено внутримолекулярной связью между

ними. Заметим, что линии 3520 димера и обе линии тримера значительно уширены, как и положено для линий, возмущенных Н-связью. Вращательные крылья у линий обоих типов комплексов отсутствуют. Значит, они свободно не вращаются. Любопытно, что расщепление линий в тримере (60 $см^{-1}$) меньше, чем в мономере (100 $см^{-1}$). Это значит, что при образовании водородной связи уменьшается внутримолекулярная связь между осцилляторами.

§ 10.5. Критерий Чулановского

Материал этой и предыдущей глав позволяет сформулировать критерии, по которым в колебательных спектрах можно различать универсальные ван-дер-ваальсовские взаимодействия и специфические взаимодействия через водородную связь.

1. При изменении концентрации компонентов ван-дер-ваальсовские взаимодействия приводят всегда к непрерывному плавному сдвигу частоты линий, в то время как водородная связь приводит к появлению дискретных линий, которые перекачиваются друг в друга.

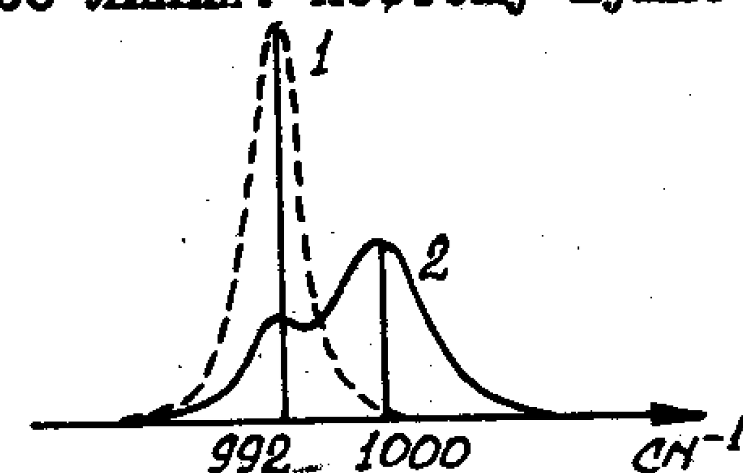
2. В ИК-спектрах интенсивность линий при изменении ван-дер-ваальсовских взаимодействий меняется мало и всегда возрастает при увеличении показателя преломления среды. При образовании водородной связи интенсивность валентных колебаний $A-H$ сильно возрастает.

Эти утверждения мы будем называть критерием Чулановского. Он оказывается весьма полезным при анализе спектров растворов.

Первый критерий оказывается недостаточным, если смещение линии под действием Н-связи мало и обе линии перекрываются. Такая ситуация наблюдается при растворении хлороформа в ацетоне, когда линия валентных колебаний С-Н хлороформа на 3000 $см^{-1}$ практически не смещается. Но ее интенсивность при этом значительно увеличивается, что позволяет заключить о существовании водородной связи между хлороформом и ацетоном. При ван-дер-ваальсовских взаимодействиях интенсивность не может расти при увеличении концентрации ацетона, ибо у него показатель преломления (1,36) меньше, чем у хлороформа (1,45). Водородная связь между компонентами подтверждается дискретными изменениями линии деформационных колебаний С-Н хлороформа.

При исследовании межмолекулярных взаимодействий в водных растворах по ИК-спектрам анализ полосы валентных колебаний воды обычно невозможен из-за сильного поглощения воды и "зашкаливания"

ее линий. Поэтому нужно обратиться к линиям молекулы акцептора.



1. Чистый пиридин
2. Раствор пиридин – вода

Например, в растворах вода – пиридин наблюдаются дискретные изменения в линиях пульсационных колебаний пиридина 606, 992, 1438 и 1583 $см^{-1}$, что, безусловно, свидетельствует о водородной связи между компонентами.

Критерий Чулановского с успехом может быть применен и для решения такого вопроса: образуют ли молекулы воды между собой водородные связи в критическом состоянии? При критических условиях ($T_{кр}$ = 374 °С, $d_{кр}$ = 0,33 г/$см^3$) линия воды имеет частоту 3560 $см^{-1}$, т.е. сдвинута относительно линии при комнатных температурах на 160 $см^{-1}$ в сторону больших частот. Спрашивается, нельзя ли линию 3560 $см^{-1}$ приписать свободным от водородной связи молекулам воды? Ответ может быть только отрицательным, ибо при дальнейшем уменьшении плотности, при d = 0,1 г/$см^3$, наряду с этой линией появляется более узкая линия 3690 $см^{-1}$, которая остается одна при еще меньших плотностях. Одновременное существование двух линий и перекачка между ними, согласно критерию Чулановского, означает, что одна из них соответствует комплексам с водородной связью. Поскольку линия 3690 $см^{-1}$ относится несомненно к свободным молекулам воды, линию 3560 $см^{-1}$ нужно приписать связанным молекулам. Таким образом, при всех плотностях, превышающих 0,1 г/$см^3$, а значит и в критических условиях, молекулы воды остаются связанными водородными связями.

<u>Задача</u>. Вычислить среднеквадратичную амплитуду колебания молекулы воды, осуществляющую заторможенное трансляционное колебание в комплексе с водородной связью.

<u>Решение</u>. Поскольку рассматривается колебание молекулы воды, как целого, ее можно заменить точечной массой с m = 18. Тогда задача сводится к колебанию двухатомной молекулы с приведенной массой μ = 9. Согласно формуле (5.54) из § 5.7, для среднеквадратичной амплитуды получаем

$$\langle x^2\rangle \approx \frac{\langle Q^2\rangle}{\mu} = \frac{1}{2}\,\frac{\hbar}{\mu\omega_T}\,cth\,\frac{\hbar\omega_T}{2kT}\,.$$

Принимая ω_T = 200 $см^{-1}$, для T = 300°К находим $\sqrt{\langle x^2\rangle}$ = 0,14 Å.

Часть II

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Изложить строго электронную спектроскопию невозможно без знания электронных волновых функций молекул. Если колебательные волновые функции для всех молекул были известны заранее (в гармоническом приближении), то для электронных функций такого универсального их вида не существует, и их нужно находить, решая приближенно уравнение Шредингера для каждой молекулы отдельно. Такую задачу ставит перед собой дисциплина, называемая квантовой химией. Значит теория электронных спектров неотделима от квантовой химии. Однако изложение квантовохимических методов противоречит стилю данной книги. Поэтому здесь качественно излагаются только основы электронной спектроскопии, и скорее в эмпирическом, чем в теоретическом плане. Основное внимание уделено приложениям в молекулярной физике. Это объясняет, почему большая часть материала посвящена спектрам люминесценции.

Более подробное изложение основ электронной спектроскопии можно найти в книгах Ельяшевича и Мейстер. Исчерпывающий обзор электронных спектров малых молекул в газе содержится в монографии Герцберга (1969). Многочисленный материал по электронным спектрам поглощения и люминесценции, а также по химии возбужденных состояний органических молекул имеется в книге Теренина.

Глава 11

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

§ 11.1. Колебательная структура электронных переходов

Электронные спектры представляют собой совокупность большого числа линий, каждая из которых соответствует переходу между двумя уровнями вращательно-колебательной структуры разных электронных термов. Впрочем, в жидкостях вращательные уровни, как правило, отсутствуют, и мы ими заниматься не будем. Таким образом, электронный спектр поглощения имеет вид широкой (до нескольких тысяч $см^{-1}$) полосы с колебательной структурой. Электронно-колебательные переходы и соответствующие им линии спектра сейчас принято называть вибронными. Непорéнт предложил по виду вибронных полос классифицировать молекулы на простые, полусложные и сложные. К простым молекулам относятся те, у которых колебательная структура полосы хорошо разрешена и сохраняется в широком диапазоне условий (как в парах, так и в растворах). К таким молекулам относятся небольшие молекулы типа бензола. У полусложных молекул вид вибронной полосы сильно зависит от условий: в парах она показывает разрешенную структуру, но в растворах эта структура замазывается и сохраняет лишь несколько широких максимумов. К таким молекулам относятся молекулы типа антрацена. И наконец, у сложных молекул колебательная структура не проявляется ни при каких условиях (даже в парах): вибронная полоса представляет собой плавную широкую колоколообразную кривую с одним максимумом. К молекулам этого типа относятся все молекулы красителей.



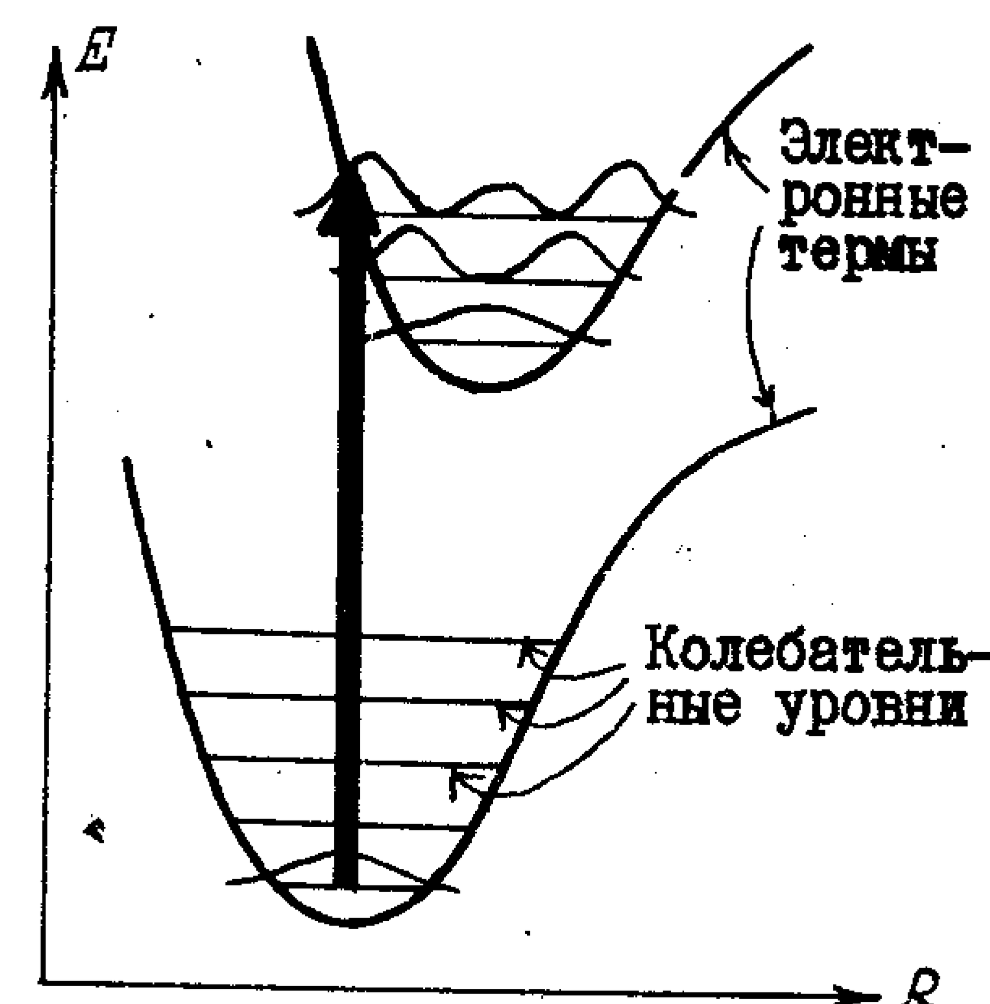
Классификация молекул по виду электронного спектра (схематично)

Классификация молекул на простые и сложные не формальна, а имеет глубокое физическое содержание. Ясно, что замазывание колебательной структуры происходит вследствие уширения линий отдельных вибронных переходов. В простых, малых молекулах число нормальных колебаний невелико, и расстояния между колебательными уровнями в среднем превышают ширину линий даже в жидкой среде. Поэтому в вибронной полосе наблюдается четкая структура. По мере усложнения молекулы расстояния между соседними колебательными уровнями уменьшаются. Это особенно существенно для уровней с высокими колебательными квантовыми числами, ибо с ростом колебательной энергии количество уровней в расчете на фиксированный интервал энер-

гии быстро увеличивается из-за увеличивающегося числа всевозможных составных тонов. Поэтому в более сложных молекулах, особенно в жидкой фазе, ширина колебательных линий сравнивается с расщеплением между колебательными уровнями, и полоса электронного поглощения замазывается. Это – случай полусложных молекул.

Однако к сложным молекулам эту простую логику применить нельзя. Мы знаем (см. гл.9), что уширение линий происходит в результате случайного межмолекулярного взаимодействия. Тем не менее, электронная полоса сложных молекул остается широкой и неразрешенной даже в парах. Значит, уширение колебательных уровней, приводящее к отсутствию структуры, имеет здесь внутримолекулярное происхождение. Это на первый взгляд может показаться странным, поскольку динамические процессы (которые только и могут происходить в изолированной молекуле) не должны приводить к уширению линий (§ 9.3). Выход из этого противоречия чрезвычайно тонок и заключается в том, что в системах с очень большим числом взаимодействующих степеней свободы траектория в фазовом пространстве, отражающая динамическую эволюцию системы во времени, становится настолько запутанной, что каждая выделенная степень свободы ведет себя почти так же, как под действием случайного возмущения (квазистохастичность). В результате множества разных возможных путей эволюции данного состояния появление населенности на определенном уровне будет случайным по отношению к нему, что и приводит к уширению соответствующих ему спектральных линий. Запутанная фазовая траектория приводит также к "размешиванию" в сложной динамической системе, т.е. к установлению теплового равновесия. Таким образом, можно ожидать, что взаимодействие между многочисленными колебательными уровнями сложной молекулы (возникающее вследствие ангармоничности) приводит к их уширению и к объединению в единую систему, в которой происходит колебательная релаксация. Если время колебательной релаксации много меньше времени жизни возбужденного электронного состояния ($\tau_{рел} \ll \tau_{возб}$), то мы сможем возбудить только всю систему колебательных уровней в целом. Именно такое условие выполняется для сложных молекул, сглаженные вибронные полосы которых отражают, следовательно, возбуждение не отдельных колебательных термов, но всей совокупности колебательных состояний сильно взаимодействующей системы.

Объяснить характерный колоколообразный вид вибронных полос позволяет принцип Франка-Кондона – "основной принцип внутримолекулярной фотоэнергетики" (Теренин). Его качественная формулировка очень проста: за время электронного возбуждения ядра молекулы не успевают сместиться, и их можно считать неподвижными. Из этого важного положения, вытекающего из малости массы электрона относительно масс ядер, следует, что на диаграмме зависимости потенциальной энергии молекулы от расстояния между ядрами R электронный переход должен изображаться вертикальной линией. Согласно как классической, так и квантовой механике, вероятность пребывания колебательного осциллятора максимальна вблизи стенок потенциальной ямы (за исключением случая, когда осциллятор не возбужден). Поэтому наиболее вероятный вибронный переход при не очень высокой температуре соответствует вертикальной прямой, начинающейся в центре нижней ямы и кончающейся на пересечении со стенкой верхней ямы. Другие переходы будут менее вероятны, что и приводит к куполообразной форме полосы электронного поглощения.



Франк-кондоновский переход

Второе следствие из принципа Франка-Кондона мы получим, если учтем, что минимум верхнего электронного терма обычно находится при больших R, чем нижнего. Тогда из рисунка непосредственно следует, что при электронном возбуждении верхний терм приобретает большой запас колебательной энергии. Эта энергия приводит к неравновесным заселенностям колебательных уровней верхнего электронного терма. Поэтому электронное возбуждение всегда сопровождается последующими процессами колебательной релаксации.

Переведем принцип Франка-Кондона на математический язык. В приближении Борна-Оппенгеймера (§ I.I) электронно-колебательная волновая функция имеет вид

$$\psi_i = \psi_i^э(r,R)\,u_i(R).$$

Поэтому

$$\vec{M}_{ik} = \int \tilde{\psi}_k^э(r,R)\,\tilde{u}_k(R)\,\hat{\vec{M}}(r,R)\,\psi_i^э(r,R)\,u_i(R)\,dr\,dR.$$

Учитывая, что дипольный момент есть сумма дипольных моментов

электронов и ядер: $\vec{M}(r,R) = \vec{M}_{эл}(r) + \vec{M}_{яд}(R)$, получим

$$\vec{M}_{ik} = \int u_k(R) u_i(R) dR \int \tilde{\psi}_k^э(r,R) \hat{\vec{M}}_{эл}(r) \psi_i^э(r,R) dr + \int u_k(R) \hat{\vec{M}}_{яд}(R) u_i(R) dR \int \tilde{\psi}_k^э(r,R) \psi_i^э(r,R) dr .$$

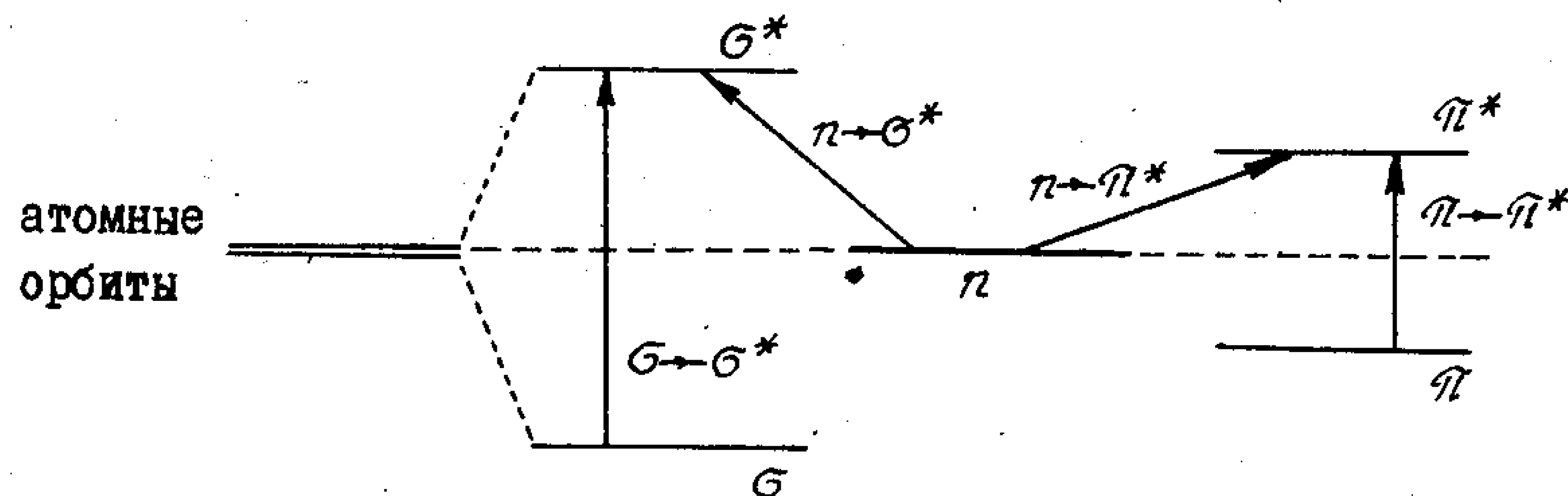
Второй интеграл равен нулю из-за ортогональности электронных волновых функций разных состояний. Принцип Франка-Кондона базируется на предположении, что интеграл $\int \tilde{\psi}_k^э(r,R) \hat{\vec{M}}_{эл}(r) \psi_i^э(r,R) dr$ слабо зависит от переменной R. В этом случае его можно положить равным дипольному моменту чистого электронного перехода $\vec{M}_{ik}^o$ (без возбуждения колебаний). Поэтому

$$\vec{M}_{ik} = \vec{M}_{ik}^o \int u_k(R) u_i(R) dR. \qquad (II.I)$$

Таким образом, в согласии с качественными рассуждениями вероятность вибронного перехода (пропорциональная $\vec{M}_{ik}^2$) пропорциональна квадрату интеграла перекрывания колебательных волновых функций.

§ II.2. Классификация электронных переходов

В молекулах органических соединений электронные уровни можно разбить на три типа. Во-первых, во всех молекулах имеются уровни, соответствующие возбуждению σ -электронов. Эти электроны сильно взаимодействуют с ядрами, и для их возбуждения нужно затратить очень большую энергию. Энергию перехода в электронной спектроскопии принято выражать через длину волны максимума полосы поглощения, выраженную в нанометрах (I нм = I ммк = 10^{-9} м). Так вот, полосы поглощения, соответствующие σ-электронам (так называемые $\sigma \to \sigma^*$ переходы), лежат в области вакуумного ультрафиолетового диапазона спектра ($\lambda <$ I90 нм). В молекулах с двойными связями



Классификация электронных переходов в органических молекулах

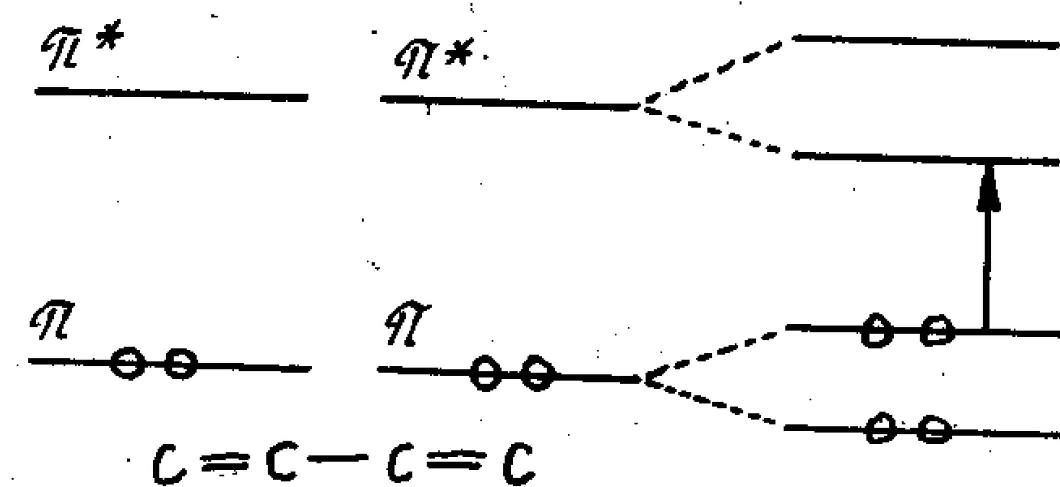
появляются уровни π -электронов, которые значительно легче возбудить. Поэтому полосы поглощения, соответствующие переходам в π-системе ($\pi \to \pi^*$ переходы) лежат при бóльших длинах волн (200 ÷ 300 нм). В молекулах с неподеленными p -электронами, занимающими орбиты, обозначаемые буквой n (*non-bonding*), эти электроны можно возбудить как в σ -систему, так и в π -систему. В результате возникают $n \to \sigma^*$ и $n \to \pi^*$ переходы, полосы которых лежат при бóльших длинах волн, чем у $\sigma \to \sigma^*$ и $\pi \to \pi^*$ переходов.

Поскольку все молекулы имеют $\sigma \to \sigma^*$ полосы, они мало специфичны. Кроме того, они очень слабо изучены из-за технических трудностей работы в вакуумном ультрафиолете. Поэтому основной интерес представляют атомные группировки, дающие полосы поглощения в ближней УФ области ($\lambda >$ I90 нм). Такие группы называются хромофорными. Они обычно содержат двойные связи или гетероатомы, например

Типичные хромофоры

	λ_{max}, нм		ε_{max}, $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$
C=C	I80	$(\pi \to \pi^*)$	10^4
C=O	270	$(n \to \pi^*)$	I5–30
	I90	$(n \to \sigma^*)$	10^3
N=N	340	$(n \to \pi^*)$	5
	I50	$(n \to \sigma^*)$	
C=S	520	$(n \to \pi^*)$	5

Если в молекуле имеется одна хромофорная группа, то ее спектр поглощения будет одинаков в разных молекулах. В этом смысле хромофоры похожи на характеристические группы в колебательных спектрах. Однако характеристичность хромофорных групп очень плохая из-за чрезвычайно сильного влияния заместителей. В частности, имеются группы (CH_3, CCl, CBr, OH), которые сами не являются хромофорными, но усиливают поглощающую способность имеющегося в молекуле хромофора (из-за перераспределения электронной плотности по молекуле). Такие группы называют ауксохромными. Особенно сильно спектры хромофоров изменяются при наличии сопряжения между π -системами. В этом случае взаимодействие π-орбит описывается общими формулами § 6.I, что приводит, как легко видеть, к появлению полосы поглощения в области более длинных волн (красный сдвиг). При этом также увеличивается коэффициент поглощения. К еще большему



Расщепление уровней π -системы при сопряжении

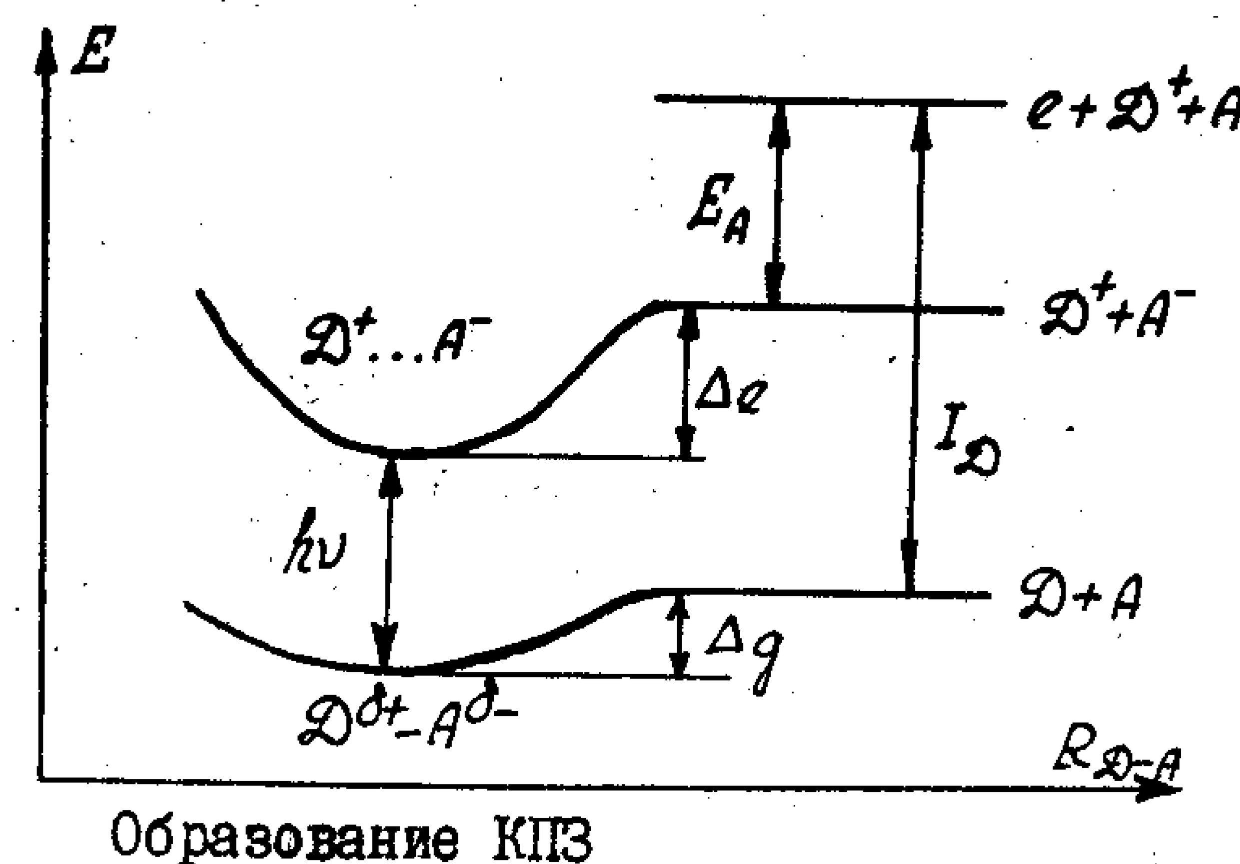
красному смещению приводит ионизация молекул (резко возрастает подвижность электронной оболочки из-за появления не участвующего в ковалентной связи электрона). Поэтому понятно, что красители представляют собой ионизированные молекулы с развитой системой сопряжения, богатые ауксохромными группами (см. формулу родамина 3Б на стр.264).

С помощью теории групп для матричных элементов электронных переходов можно получить правила отбора точно так же, как мы это делали для колебательных спектров (гл.4). Вибронная волновая функция будет преобразовываться по представлению, равному прямому произведению представлений электронного и колебательного состояний. Однако симметрию электронных волновых функций невозможно узнать без методов квантовой химии. Поэтому подробно правилами отбора в электронных спектрах мы заниматься не будем. Без всякого труда можно получить только аналог правила альтернативного запрета - правило Лапорта: у молекул, имеющих центр симметрии, переходы между двумя четными или двумя нечетными состояниями ($g \leftrightarrow g$, $u \leftrightarrow u$) запрещены.

Следует заметить, что электронные переходы, запрещенные правилами отбора, все же проявляются в эксперименте, только их интенсивность на 2-3 порядка меньше, чем у разрешенных. Так, если коэффициент экстинкции в максимуме полосы для разрешенных $\pi \leftrightarrow \pi$ переходов составляет $\varepsilon = 10^4 - 10^5$ л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$, то для запрещенных будет $\varepsilon = 10^2 - 10^3$. Одной из причин, нарушающих строгое выполнение правил отбора, является изменение конфигурации молекулы в возбужденном электронном состоянии, в результате которого изменяется симметрия молекулы. Отличительным признаком $n \leftrightarrow \pi^*$ переходов является то, что они всегда запрещены ($\varepsilon < 10^2$). Но этот запрет связан не с симметрией, а с конфигурацией волновых функций: как n, так и π -орбиты образованы p -электронами, орбиты которых в центре атома имеют узел, и потому очень слабо перекрываются. Второй отличительной особенностью $n \leftrightarrow \pi^*$ переходов является

их большая чувствительность к растворителю. При переходе от неполярного растворителя к полярному полоса $n \leftrightarrow \pi^*$ перехода смещается всегда в сторону коротких длин волн. Это происходит потому, что собственное состояние n -электрона обладает дипольным моментом, и его уровень в полярной среде будет понижаться за счет диполь-дипольных взаимодействий или водородной связи. Возбужденный уровень $n-\pi^*$ перехода в полярном растворителе будет, наоборот, выше, чем в неполярном, ибо сольватная оболочка вокруг возбужденной молекулы должна быть другой, но она не успевает перестроиться за время возбуждения (это снова следствие принципа Франка-Кондона). Аналогичный синий сдвиг при взаимодействии с растворителем испытывают и полосы $n \leftrightarrow \sigma^*$ переходов. Например, вода в парообразном состоянии имеет максимум $n \leftrightarrow \sigma^*$ поглощения на λ = 167 нм, а в жидком состоянии - на λ = 150 нм.

Кроме рассмотренных выше переходов между электронными уровнями одной молекулы существуют еще переходы, обязанные переносу заряда между двумя разными молекулами. Чтобы такой перенос был возможен, одна из молекул должна быть склонной к отдаче электрона (донор электрона $\mathcal{D}$), а другая - к его принятию (акцептор электрона $\mathcal{A}$). Когда такие молекулы находятся рядом, они образуют комплекс $\mathcal{D}^{\delta+} - \mathcal{A}^{\delta-}$ со слабым переносом заряда, энергия образования которого составляет Δ_g = 2-3 ккал/моль. Под действием кванта света в таком комплексе происходит полный перенос заряда, образуется комплекс с переносом заряда (КПЗ) $\mathcal{D}^+ \dots \mathcal{A}^-$, ионизованные молекулы в котором связаны кулоновским взаимодействием с энергией Δ_e = 70-90 ккал/моль. При этом система обнаруживает полосу поглощения (полоса переноса заряда), которая отсутствует как в молекулах донора, так и в молекулах акцептора, взятых по отдельности. Типичной донорно-акцепторной парой являются молекула бензола ($\mathcal{D}$) и атом иода ($\mathcal{A}$), которые обнаруживают полосу переноса заряда на 290 нм, тогда как бензол имеет первую полосу поглощения на 250 нм, а иод поглощает только в вакуумном ультрафиолете. Ве-



Образование КПЗ

личину кванта, необходимую для переноса заряда, легко вычислить из приведенной на предыдущей странице диаграммы:

$$h\nu = I_{\mathcal{D}} - E_{A} + (\Delta_q - \Delta_e) . \qquad \text{(II.2)}$$

Здесь $I_{\mathcal{D}}$ – потенциал ионизации молекулы донора, а E_A – энергия сродства к электрону акцептора. Это соотношение показывает, что для данного акцептора энергия кванта переноса связана линейной зависимостью с потенциалом ионизации донора. Такая закономерность действительно наблюдается экспериментально.

Специального рассмотрения заслуживает происхождение электронных спектров поглощения в комплексных соединениях металлов. Эти соединения образуются за счет перекрывания неполностью заполненных d или f -оболочек координирующего металла с орбитами лигандов. Свободный атом (вернее, ион) имеет сферическую симметрию, и угловая часть его собственных волновых функций представляет собой так называемые сферические функции

$$Y_L^m(\vartheta, \varphi) = P_L^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}, \qquad \text{(II.3)}$$

где $P_L^m(\cos\vartheta)$ – присоединенные полиномы Лежандра, L – орбитальный момент, $m = L, L-1, \ldots, -L$ – его $2L+1$ проекций на некоторую ось. Каждый терм свободного иона $2L+1$ – кратно вырожден, т.е. для d -орбит ($L = 2$) имеется 5-кратное вырождение, а для f -орбит ($L = 3$) – 7-кратное. В комплексном соединении симметрия волновых функций иона искажается и определяется теперь симметрией комплекса. За счет этого вырождение снимается, и уровни расщепляются. Такой подход к комплексным соединениям называется теорией кристаллического поля. В ее рамках легко, пользуясь теорией групп, описать структуру электронных термов.

Для применения теории групп, как мы знаем, необходимо вычислить полный характер произвольного представления, что позволяет разложить его на неприводимые представления. Для вычисления полного характера выберем в качестве базисных функций волновые функции свободного иона (II.3). Преобразования этих функций относительно операций симметрии комплекса задают $2L+1$ -мерное представление. При повороте вокруг некоторой оси z на угол Φ волновая функция $P_L^m(\vartheta)\, e^{im\varphi}$ переходит в $P_L^m(\vartheta)\, e^{im(\varphi+\Phi)}$, то есть закон преобразования базисных функций есть

$$\tilde{Y}_L^m(\vartheta, \varphi) = Y_L^m(\vartheta, \varphi)\, e^{im\Phi}$$

или в матричном виде

$$\begin{pmatrix} \tilde{Y}_L^L \\ \tilde{Y}_L^{L-1} \\ \vdots \\ \tilde{Y}_L^{-L} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iL\Phi} & & & 0 \\ & e^{i(L-1)\Phi} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e^{-iL\Phi} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Y_L^L \\ Y_L^{L-1} \\ \vdots \\ Y_L^{-L} \end{pmatrix} .$$

Характер этого представления есть

$$\chi(\Phi) = \sum_{m=-L}^{L} e^{im\Phi} = \frac{e^{i(L+1)\Phi} - e^{-iL\Phi}}{e^{i\Phi} - 1} = \frac{\sin(L + 1/2)\Phi}{\sin 1/2\, \Phi} . \qquad \text{(II.4)}$$

Характер тождественного преобразования равен размерности представления $\chi(E) = 2L+1$. Шаровые функции Y_L^m обладают тем свойством (Ландау и Лифшиц, § 30), что при операции инверсии при четном L они переходят сами в себя, а при нечетном L меняют знак. Значит, характер операции инверсии есть

$$\chi(i) = \begin{cases} 2L+1 & \text{для четных } L, \\ -(2L+1) & \text{для нечетных } L. \end{cases}$$

Характеры остальных двух операций можно получить из соотношений

$$\sigma = i \cdot C_2 , \qquad S(\Phi) = iC(\pi + \Phi).$$

Отсюда и из (II.4) следует, что при отражении от плоскости при любом L, $\chi(\sigma) = 1$, а также

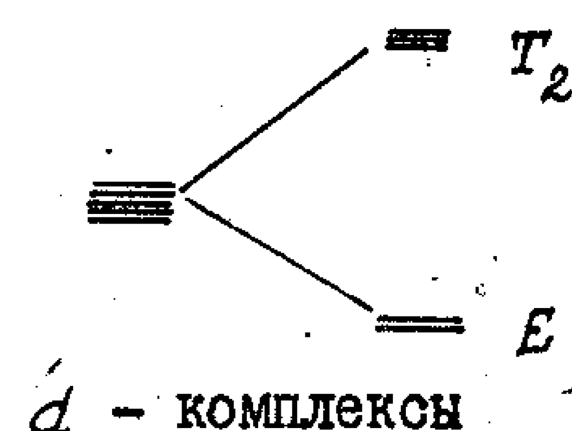
$$\chi[S(\Phi)] = \frac{\cos(L + 1/2\,\Phi)}{\cos 1/2\,\Phi} .$$

Применим эти соображения к расчету картины термов в тетраэдрических комплексах для d и f -орбит. Пользуясь таблицей характеров группы T_d и формулой приведения (4.3), получаем следующие разложения полных представлений на неприводимые

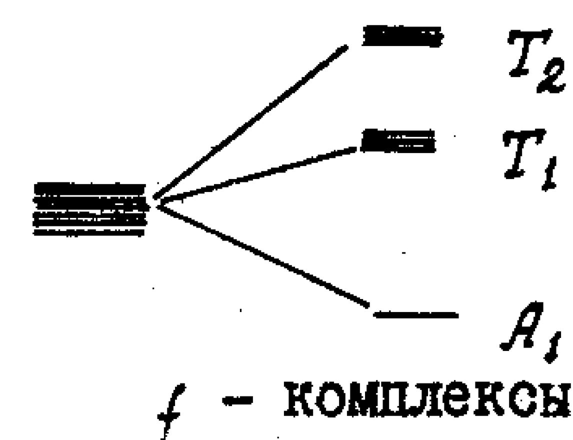
T_d	E	$6S_4$	$3C_2$	$8C_3$	6σ	
$\chi(d)$	5	– I	I	– I	I	$E + T_2$
$\chi(f)$	7	I	–I	I	I	$A_1 + T_1 + T_2$

Трехмерные неприводимые представления F_1 и F_2 в теории кристаллического поля лигандов принято обозначать через T_1 и T_2. Порядок расположения расщепленных уровней теория групп предсказать

не может. Здесь нужны энергетические соображения, и они дают такую картину:



d - комплексы



f - комплексы

Переходы между расщепленными уровнями приводят к характерным полосам поглощения комплексных соединений, которые лежат обычно в видимой области спектра. Тетраэдрические комплексы не имеют центра симметрии, и поэтому переходы не запрещены в них по правилу Лапорта. Напротив, в октаэдрических комплексах, обладающих центром симметрии, переходы запрещены (все уровни обладают одинаковой четностью g), и значит, линии поглощения очень слабы.

Глава 12

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

§ 12.1. Основные законы люминесценции

Люминесценцией называется спонтанное излучение с возбужденных электронных уровней. Индуцированное излучение с верхних электронных уровней органических молекул также можно наблюдать при большой мощности накачки; оно используется для создания лазеров на органических молекулах (красителях). Однако закономерности индуцированного излучения исторически относятся скорее к физике лазеров, чем к молекулярной физике, и ими мы здесь заниматься не будем.

Поскольку первый возбужденный уровень в органических молекулах отстоит от основного более чем на 1 эв, а kT составляет всего 0,03 эв, то при комнатных температурах возбужденный электронный уровень практически не населен. Поэтому для наблюдения люминесценции молекулы нужно предварительно возбудить. Это можно сделать разными способами (электрическим разрядом, химической реакцией и т.д.), но мы будем рассматривать для конкретности возбуждение только светом: поглощая свет с длиной волны, соответствующей полосе электронного поглощения, молекула оказывается в возбужденном электронном состоянии.

Отличительной особенностью люминесценции как спонтанного процесса является ее конечное время жизни. После возбуждения коротким импульсом люминесцентное свечение будет длиться еще некоторое среднее время τ , а закон его затухания (как и любого спонтанного процесса) есть просто

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} .$$

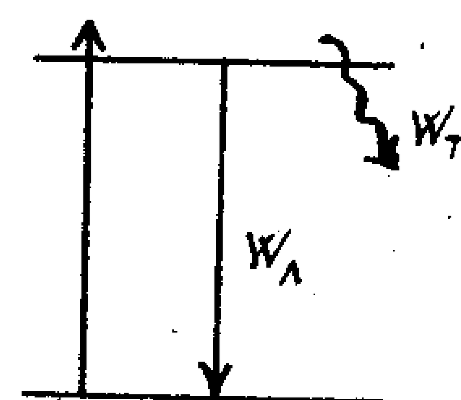
Величина τ называется временем жизни люминесценции и является

характеристикой данной молекулы. Для органических молекул она составляет $10^{-8} - 10^{-9}$ сек. До недавнего времени закон затухания люминесценции не мог наблюдаться непосредственно, поскольку для этого необходимы импульсные источники света с длительностью импульса, меньшей времени жизни τ. Время жизни измерялось косвенно, при помощи фазового флуорометра, идея которого состоит в том, что если возбуждение проводить светом, модулированным с частотой ω, то люминесценция будет также модулирована с той же частотой, но из-за конечного времени жизни будет отставать по фазе на угол φ от возбуждения. Расчет показывает, что

$$tg\,\varphi = \omega\tau.$$

Сейчас в этой методике нет необходимости, поскольку созданы лазеры с длительностью импульса в наносекунды (10^{-9} сек) и даже пикосекунды (10^{-12} сек). Применение таких лазеров в качестве источников возбуждения позволяет наблюдать кривую затухания люминесценции непосредственно на экране осциллографа.

Следующей важной характеристикой люминесценции является квантовый выход. Квантовым выходом называется отношение числа фотонов, испущенных при люминесценции, к числу фотонов, поглотившихся при возбуждении $\varphi = n_{изл}/n_{погл}$. Квантовый выход количественно характеризует эффективность преобразования поглощенного света в излучение. Вследствие того, что молекула может перейти из возбужденного в основное состояние безызлучательно, разменяв энергию возбуждения в тепло, квантовый выход будет меньше единицы. Пусть вероятность в единицу времени возбужденной молекуле перейти в основное



состояние с излучением будет W_Λ, а с разменом энергии возбуждения в тепло – W_T. Тогда квантовый выход запишется, как

$$\varphi = \frac{W_\Lambda}{W_\Lambda + W_T}, \qquad (12.1)$$

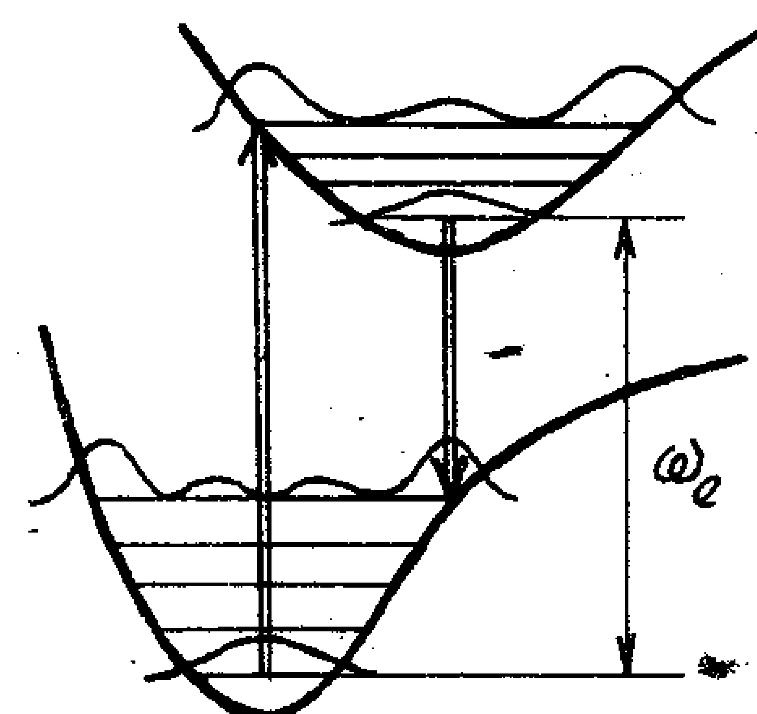
т.е. он характеризует относительный вес канала дезактивации возбуждения с излучением среди всех процессов дезактивации. В этих же терминах время жизни люминесценции определяется как величина, обратная скорости всех процессов дезактивации, т.е.

$$\tau = \frac{1}{W_\Lambda + W_T}. \qquad (12.2)$$

Таким образом, квантовый выход всегда пропорционален времени

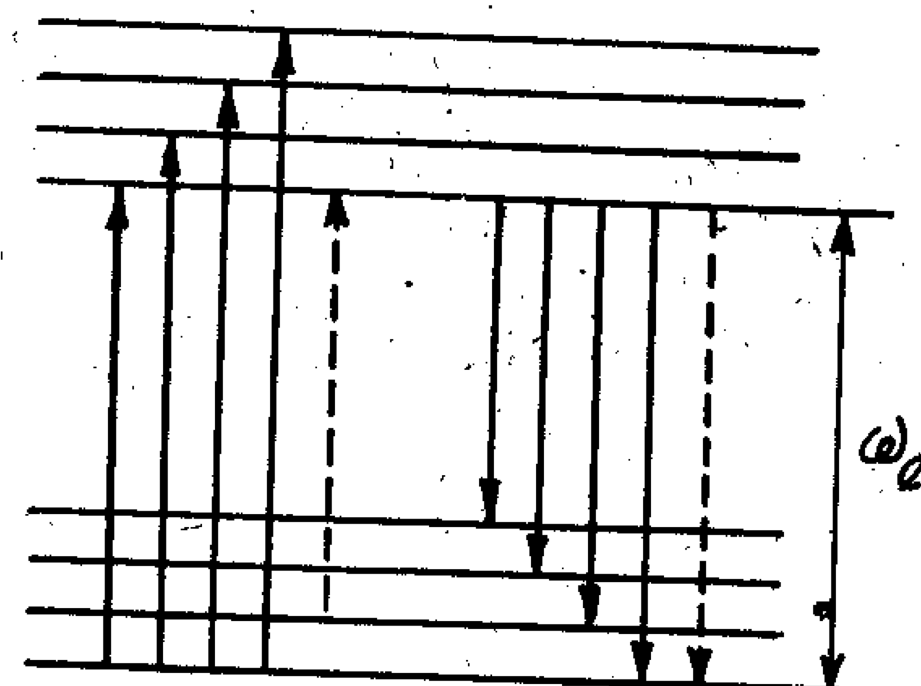
жизни: $\varphi = W_\Lambda \tau$. Для разных молекул в разных условиях квантовый выход изменяется в очень широких пределах. Есть молекулы (некоторые красители типа флуоресцеина), квантовый выход люминесценции которых близок к единице. В других молекулах (например, парафинах) люминесценцию не удается вообще зарегистрировать, для них квантовый выход близок к нулю.

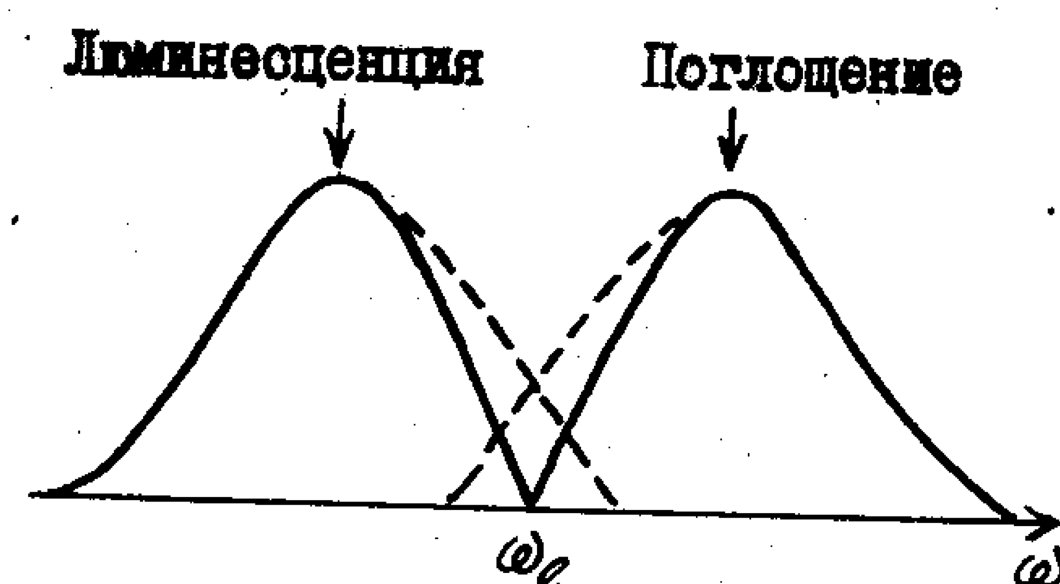
Перейдем теперь к рассмотрению спектрального состава люминесценции и прежде всего выясним, как спектр люминесценции связан с электронным спектром поглощения. В § II.I мы видели, что в процессе поглощения света в возбужденном электронном



состоянии оказываются неравновесно населенными верхние колебательные уровни. Однако излучение с них невозможно, поскольку скорость колебательной релаксации ($\sim 10^{12}$ сек$^{-1}$) значительно больше скорости спонтанного высвечивания ($\frac{1}{\tau} = A_{ik} \sim 10^{9}$ сек$^{-1}$). Поэтому в результате колебательной релаксации молекула быстро оказывается на нижнем колебательном уровне возбужденного электронного терма, и только отсюда возможна люминесценция. Рисунок показывает, что вследствие принципа Франка-Кондона наиболее вероятный излучательный переход происходит на верхние колебательные уровни нижнего электронного терма. Поэтому частота излучения оказывается меньше частоты поглощения. Таким образом, мы обосновали первый закон люминесценции – закон Стокса: длина волны люминесценции больше длины волны поглощения.

Рассмотрим соотношение между спектрами поглощения и люминесценции более подробно. При низких температурах заселены только самые низкие колебательные уровни на всех электронных термах. Поэтому поглощение возможно с нижнего уровня основного электронного терма на все колебательные уровни возбужденного, а излучение с нижнего уровня верхнего электронного терма на все колебательные уровни основного. Таким образом, спектр люминесценции располагается на частотах ниже частоты чистого электрон-электронного перехода ω_e, а спектр поглощения – на частотах выше ω_e. Это и есть закон Стокса. Однако при высоких температурах населенными оказываются и верхние колебательные уровни. Переходы с них, называющиеся горячими, приводят к тому, что в спектрах поглощения





Связь между спектрами поглощения и люминесценции. Пунктиром показаны "горячие" переходы

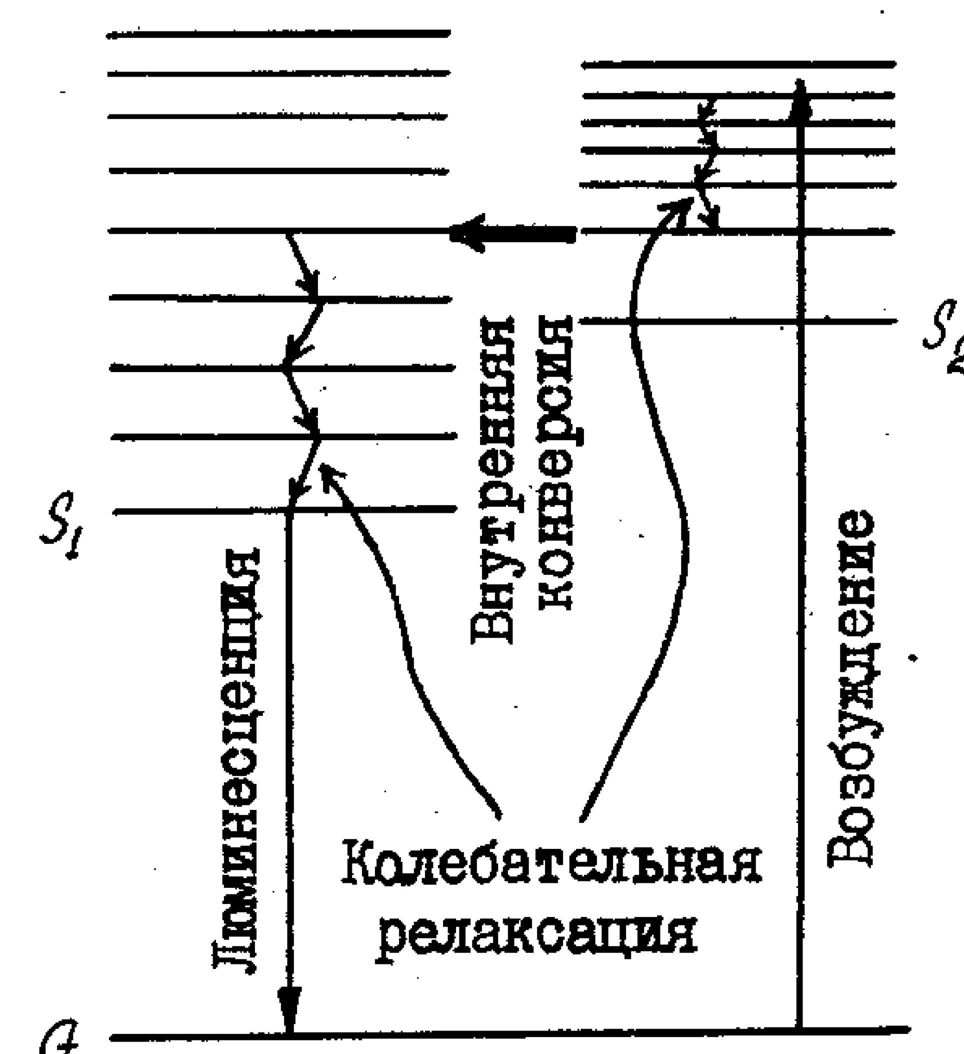
оказываются частоты ниже ω_e, а в спектрах люминесценции – частоты выше ω_e. Таким образом, в области перекрывания спектров поглощения и испускания возможна люминесценция с частотой, большей частоты возбуждения (антистоксовская люминесценция).

Сравнивая спектры поглощения и люминесценции большого числа молекул, Лёвшин установил, что спектр люминесценции обычно является зеркальным отражением спектра поглощения. Из предыдущих рассуждений ясно, что частота симметрии должна совпадать с частотой чисто электронного перехода ω_e. Правило зеркальной симметрии Лёвшина можно получить и теоретически, если предположить, что структура колебательных уровней на основном и возбужденном термах одинакова (см. книгу Мейстер, § 21). При этом оказывается, что строгая симметрия будет выполняться, если спектры откладывать в координатах $\frac{I_{люм}(\omega)}{\omega^4_{люм}}$ и $\frac{k_{погл}(\omega)}{\omega_{погл}}$.

Часто необходимо знать частоту чисто электронного перехода ω_e. Ее нельзя вычислить непосредственно из максимумов спектров поглощения или люминесценции, поскольку они сдвинуты относительно друг друга (стоксовский сдвиг) и не связаны простыми соотношениями с ω_e. Определить ω_e можно, пользуясь правилом зеркальной симметрии Лёвшина. Если оба спектра отнормировать так, чтоб их интенсивность в максимуме совпадала, то частота их пересечения и будет, очевидно, искомой частотой ω_e.

Рассмотрим теперь, что будет происходить, когда мы молекулу возбудим не в первое, а в более высокие электронные состояния.

Здесь молекула не может долго задерживаться, и за времена порядка 10^{-12} сек она оказывается на самом нижнем возбужденном состоянии S_1. Такая быстрая безызлучательная дезактивация происходит потому, что колебательные уровни различных верхних электронных термов перекрываются, и между ними возможны резонансные переходы. Безызлучательные переходы между двумя разными электронными состояниями называются внутренней конверсией. Благодаря им в органических молекулах в конденсированном состоянии излучающим уровнем данной мультиплетности *) является самый низший возбужденный уровень этой мультиплетности (правило Ка́ша).



Впрочем, справедливость правила Ка́ша не следует понимать абсолютно. Это не есть правило запрета. Люминесценция с верхних возбужденных электронных состояний в принципе может происходить, только ее квантовый выход будет очень мал, определяясь отношением скорости спонтанного испускания к скорости внутренней конверсии. Действительно

$$\varphi(S_2) = \frac{W_\Lambda}{W_\Lambda + W_{конв} + \ldots} \leqslant \frac{W_\Lambda}{W_{конв}} \approx \frac{10^9}{10^{12}} = 10^{-3}.$$

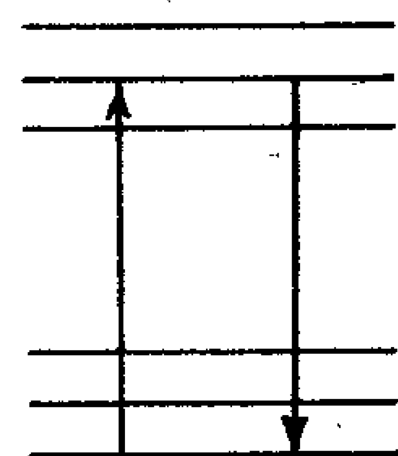
Столь слабые свечения удалось зарегистрировать только в последнее время, используя мощное лазерное возбуждение. Например, квантовый выход люминесценции со второго возбужденного состояния красителя родамина 6Ж оказался 10^{-5} при времени жизни $\sim 2\cdot 10^{-13}$ сек.

Процессы внутренней конверсии, а также быстрая колебательная релаксация между колебательными уровнями первого возбужденного электронного состояния приводят к тому, что становится справедливым следующий важный закон люминесценции: спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения. Такое же обоснование имеет закон, экспериментально найденный Вавиловым: кван-

*) О мультиплетности электронных уровней см. в следующем § 12.2.

товый выход люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света. Правда, закон Вавилова, строго говоря, выполняется только при возбуждении первого электронного состояния, поскольку в процессе внутренней конверсии часть молекул может безызлучательно перейти в основное состояние G, и доля этого сброса зависит от "траектории" внутренней конверсии.

В частности, при возбуждении монохроматическим светом в любом месте полосы поглощения будет испускаться вся полоса люминесценции целиком с неизменным распределением в ней интенсивности. Эта закономерность может не выполняться только для простых молекул, в которых колебательная релаксация происходит не внутримолекулярно, а только при столкновениях молекул. Для таких молекул в газовом состоянии при достаточно малых давлениях, когда за время жизни люминесценции нет столкновений, колебательная релаксация не происходит. Вследствие этого возбуждение остается на первоначально возбужденном вибронном уровне и будет излучаться оттуда.



Резонансная люминесценция

Возникающая при этом люминесценция называется резонансной. Резонансная люминесценция обычна для двухатомных молекул, а также для простых молекул типа бензола, анилина, нафталина. Нафталин является наиболее сложной молекулой, для которой еще наблюдалась резонансная люминесценция, причем для ее наблюдения в нафталине и анилине необходимо возбуждение вблизи чистого электронного перехода.

В сложных молекулах, как мы знаем, колебательная релаксация происходит внутримолекулярно, так что к началу испускания устанавливается больцмановское равновесие по колебательным уровням первого электронного терма. Следствием этого является универсальная связь между спектром люминесценции $I(\nu)$ и спектром поглощения $k(\nu)$, которую можно записать в виде

$$\ln \frac{k(\nu)\,\nu^3}{I(\nu)} = \frac{h\nu}{kT} + const.$$

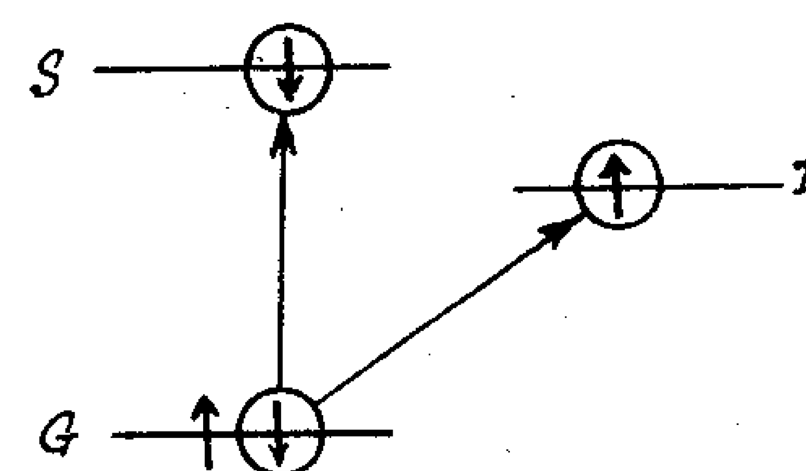
Теоретический вывод этого универсального соотношения можно найти в книгах Степанова и Грибковского (стр.286) и Мейстер (§ 21).

§ 12.2. Флуоресценция и фосфоресценция

У органических молекул наблюдается два вида люминесценции.

Первый вид, который легко регистрируется при комнатных температурах и о котором только и шла речь до сих пор, имеет малые времена жизни $\sim 10^{-9}$ сек и называется флуоресценцией. Второй вид люминесценции наблюдается в основном при низких температурах. Он имеет значительно бо́льшие времена, которые в разных молекулах при разных условиях могут варьировать от 10^{-4} до 100 сек. Эта долгоживущая люминесценция называется фосфоресценцией.

Происхождение двух видов люминесценции связано с возможностью возбудить электрон двояким образом. На основном электронном уровне G все электроны спарены: каждую орбиту занимают два электрона с противоположно направленными спинами, так что суммарный спин состояния равен нулю. Если при возбуждении электрона его спин не изменяется, то в возбужденном состоянии суммарный спин молекулы снова будет равен нулю. Такие возбужденные уровни называются синглетными (S). Если же при возбуждении спин электрона меняет ориентацию, то общий спин молекулы станет равным единице, и мы получим триплетные возбужденные уровни (T).



Возникновение синглетных и триплетных уровней

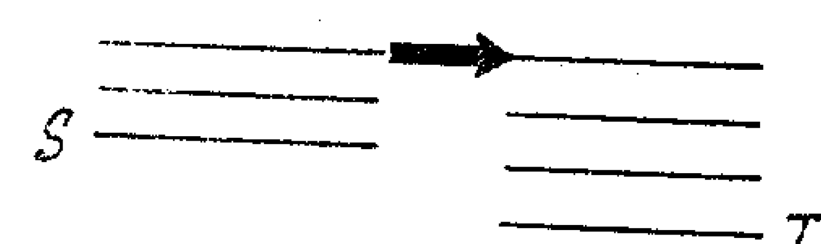
Из квантовой механики известно, что синглет-триплетные переходы запрещены (интеркомбинационный запрет). Поэтому триплетные состояния являются метастабильными, и излучение из них будет характеризоваться большим временем жизни. Таким образом, фосфоресценцию нужно отождествить с люминесценцией, происходящей с триплетных уровней, а флуоресценцию – с синглетной люминесценцией.

В триплетных состояниях, благодаря отличному от нуля спину, у молекул появляется парамагнетизм (спиновый магнетизм). Наличие парамагнетизма можно зарегистрировать либо при помощи магнитного взвешивания (парамагнетик втягивается в магнитное поле), либо с помощью спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Такие опыты были действительно проведены в условиях, когда бо́льшая часть молекул вещества находилась в возбужденном триплетном состоянии. Был зарегистрирован парамагнетизм, который при выключении возбуждения убывал со временем, в точности равным времени жизни фосфоресценции. Эти опыты однозначно доказывают триплетную природу фосфоресценции.

Длительное время жизни фосфоресценции приводит к тому, что

она значительно чувствительней, чем флуоресценция, к возмущающим влияниям молекул окружающей среды, которые в результате столкновений с нашей молекулой приводят к размену ее энергии электронного возбуждения в тепло. Поэтому для накопления молекул в триплетных состояниях и наблюдения фосфоресценции необходимы специальные условия. Для предотвращения размена энергии возбуждения в тепло нужно ослабить интенсивность теплового движения в среде. Это можно сделать двумя способами: понижением температуры или увеличением вязкости. Например, при температуре жидкого азота (77°К) фосфоресценция наблюдается с легкостью. Если же ее необходимо исследовать при комнатной температуре, то нужно перейти к вязким средам типа глицерина или (еще лучше) твердым аморфным леденцам (из сахара или из борной кислоты).

Вследствие запрета синглет-триплетных переходов вероятность перехода из основного состояния в триплетное $(G \to T)$ оказывается столь малой, что для молекул углеводородов прямого поглощения на триплетный уровень наблюдать не удается. Поэтому триплетные уровни заселяются исключительно благодаря переходам с возбужденных синглетных уровней. Такие безызлучательные переходы называются интерконверсией. Интерконверсия $(S \to T)$ является, конечно, также запрещенным интеркомбинационным переходом. Однако интеркомбинационный запрет не является абсолютно строгим и нарушается, если в системе имеется спин-орбитальное взаимодействие. Последнее значительно более интенсивно в возбужденных состояниях, так что типичное значение скорости интерконверсии 10^7 сек$^{-1}$ существенно превышает скорость прямого перехода $G \to T$ (~ 1 сек$^{-1}$). Скорость интерконверсии оказывается, таким образом, достаточно большой, чтобы процесс интерконверсии мог конкурировать с флуоресценцией, имеющей скорость 10^9 сек$^{-1}$, и приводить к заметной заселенности триплетных уровней.



Процесс интерконверсии

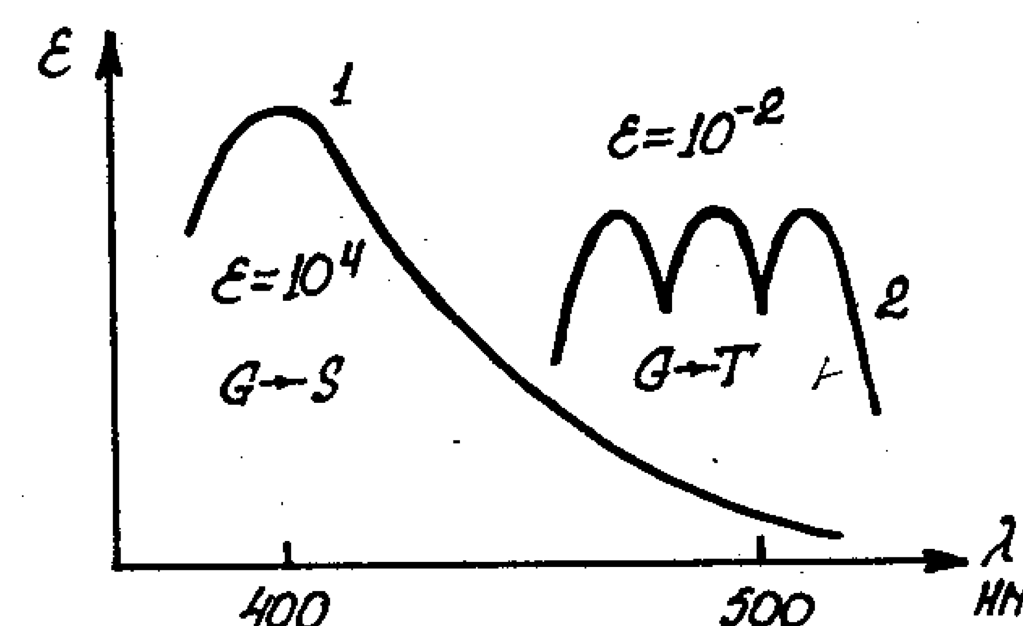
Величина спин-орбитального взаимодействия, приводящего к нарушению интеркомбинационного запрета, является характерной для каждого атома и может быть записана в виде

$$\hat{H} = const \cdot \zeta \hat{L} \hat{S} .$$

Здесь $\hat{L}$ и $\hat{S}$ – операторы орбитального и спинового моментов. Приведем значения константы спин-орбитальной связи ζ для некоторых атомов.

	ζ, см$^{-1}$		ζ, см$^{-1}$
Углерод	28	Бром	2460
Азот	70	Иод	5060
Кислород	152	Олово	2097
Фтор	272	Свинец	7294
Хлор	587		

Мы видим, что спин-орбитальное взаимодействие особенно сильно для тяжелых атомов. Поэтому введение таких атомов в молекулу приводит к значительному увеличению вероятности синглет-триплетных переходов. Этот метод позволяет зарегистрировать прямое поглощение в триплетное состояние $(G \to T)$ у молекулы иоднафталина. Триплетное поглощение лежит на более длинных волнах, чем синглетное, поскольку триплетный уровень всегда располагается ниже соответствующего синглетного (правило Гунда). Однако даже у иоднафталина триплетное поглощение оказывается в 10^6 раз менее интенсивным, чем синглетное. Поэтому в молекулах, не содержащих тяжелых атомов, процесс $G \to T$ можно не принимать во внимание.



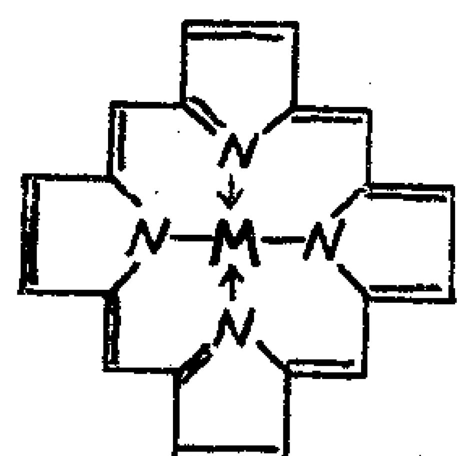
Спектры поглощения
α -хлорнафталина – 1
α -иоднафталина – 2

К эффекту тяжелых атомов особенно чувствительна интерконверсия. Ее усиление при введении тяжелых атомов приводит к увеличению населенности триплетных состояний за счет опустошения синглетных возбуждений, что приводит к уменьшению квантового выхода флуоресценции и к увеличению квантового выхода фосфоресценции. Одновременно уменьшается время жизни триплетных возбуждений. Эти эффекты хорошо прослеживаются в ряду α-галоидзамещенных нафталинов (φ_S и φ_T – квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции, τ_S и τ_T – их времена жизни, $k_{инк}$ – скорость интерконверсии. Все спектры получены при температуре 77°К). Особенно сильно нарушается интеркомбинационный запрет при введении в молекулу парамагнитного иона, который содержит неспаренный электрон. Так, в

комплексе порфирина с парамагнитными ионами Cu^{++} и Ni^{++} из-за

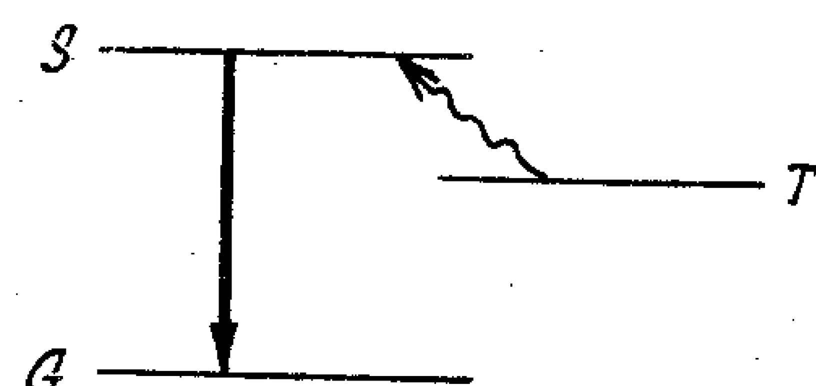
Hal	φ_S	φ_T	φ_T/φ_S	τ_T, сек	$k_{инк}$, сек$^{-1}$	τ_S, сек
F	0,84	0,056	0,068	I,5	$2\cdot10^5$	$3\cdot10^{-7}$
Cl	0,058	0,30	5,2	0,29	$1,5\cdot10^7$	$3\cdot10^{-7}$
Br	0,0016	0,27	164	$2,0\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^8$	$3\cdot10^{-7}$
J	< 0,0005	0,38	> 1000	$2,0\cdot10^{-3}$	$>3\cdot10^9$	$3\cdot10^{-7}$

большой вероятности интерконверсии наблюдается только фосфоресценция, а флуоресценция отсутствует. Напротив, в комплексах порфирина с диамагнитными ионами Mg^{++} или Zn^{++} наблюдается только флуоресценция, поскольку в данном случае интеркомбинационный запрет нарушается слабо, и большая часть возбуждений остается на синглетном уровне S.



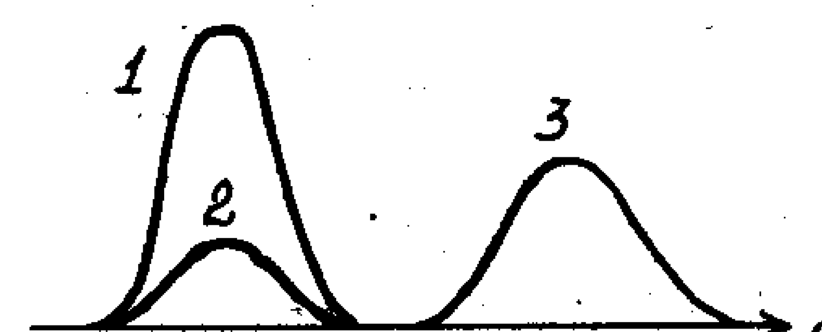
Порфириновый комплекс

Поскольку в молекуле происходят переходы с возбужденного синглетного уровня на триплетный $(S \to T)$, то должны осуществляться и обратные переходы $T \to S$. Этот обратный заброс возбуждений с триплета на синглет приводит к своеобразному явлению, называемому замедленной флуоресценцией. Если молекула, успевшая пожить на триплетном уровне, попадает на возбужденный синглетный, то она может высветиться с него, излучая квант флуоресценции. Эта флуоресценция будет отличаться от обычной, происходящей от синглетных молекул, не побывавших на триплете, большой длительностью: ее время жизни практически совпадает с временем жизни триплетного состояния. Таким образом, синглетное свечение бывает двух видов: обычная, короткоживущая флуоресценция (с временем жизни $\sim 10^{-9}$ сек) и замедленная флуоресценция. С другой стороны, эти же явления приводят к тому, что спектр длительного свечения состоит из двух полос: одна совпадает со спектром обычной флуоресценции (это - замедленная флуоресценция, которую иногда называют еще α -полосой фосфоресценции), а другая сдвинута в сторону длинных волн и соответствует испусканию с триплета (фос-

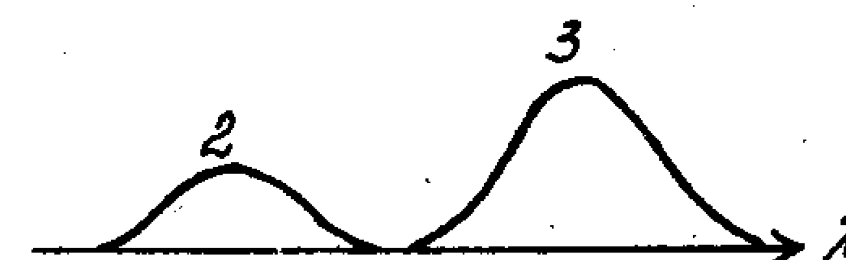


Замедленная флуоресценция

форесценция или β -полоса фосфоресценции). Длительное свечение можно отделить от короткоживущего при помощи фосфороскопа.



Спектр суммарной люминесценции



Спектр долгоживущей люминесценции, выделяемый фосфороскопом. I - флуоресценция, 2 - замедленная флуоресценция, 3 - фосфоресценция.

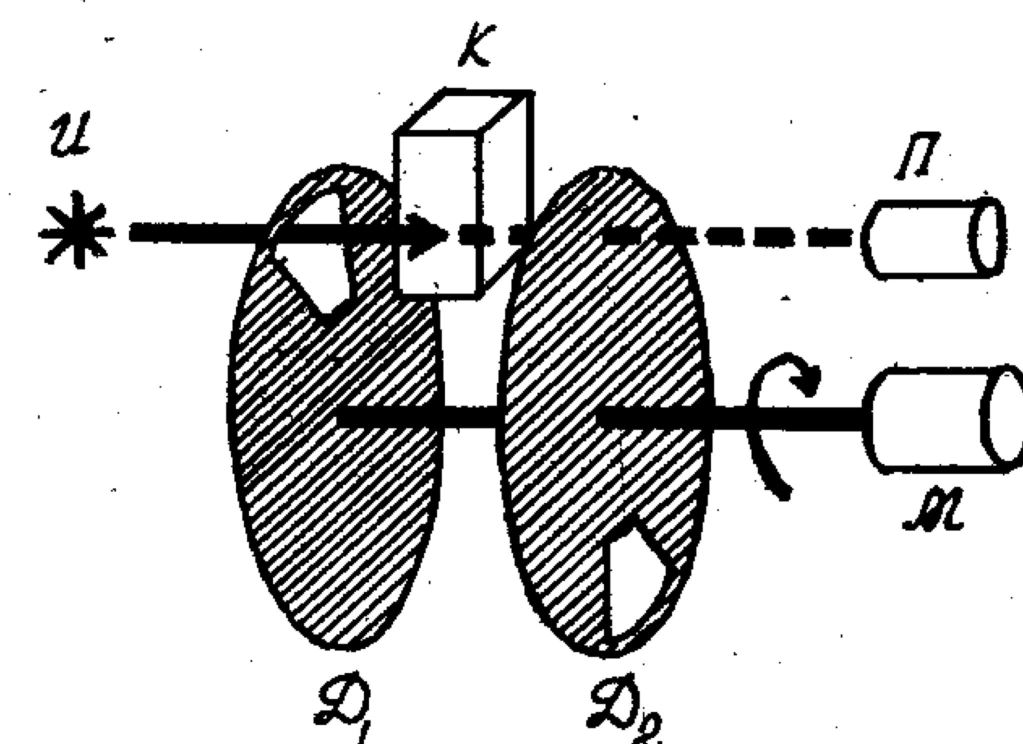


Схема фосфороскопа.
D_1 и D_2 - два диска с несовмещенными прорезями, M - мотор, K - кювета с люминесцирующим веществом, $И$ - источник возбуждающего света, $П$ - приемник излучения.

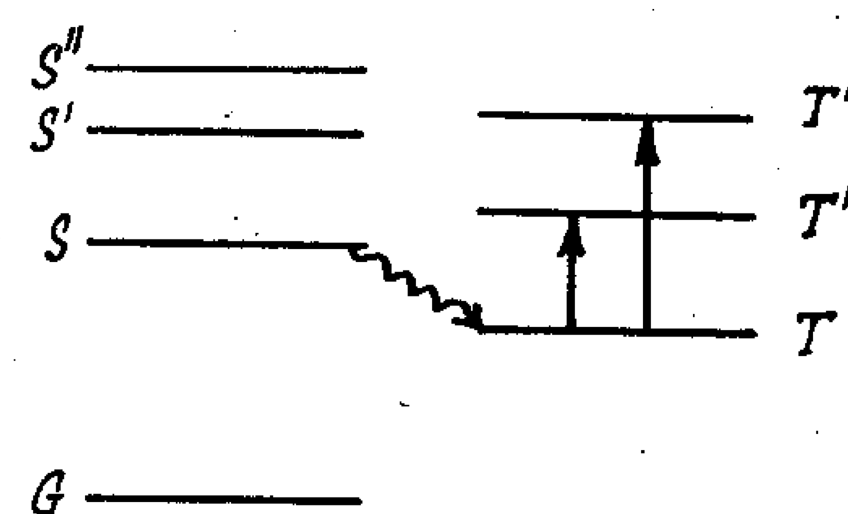
Поскольку триплетный уровень всегда лежит ниже синглетного, то обратный переход $T \to S$ термически активирован: энергия, необходимая для перехода, черпается из среды. Поэтому отношение вероятностей обратного и прямого процессов описывается больцмановским множителем

$$\frac{W(T \to S)}{W(S \to T)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

где ΔE - синглет-триплетное расщепление. В результате при низких температурах (практически при температуре жидкого азота 77°К) замедленная флуоресценция наблюдаться не будет. Обычно она хорошо наблюдается при комнатных температурах, если только устранить факторы, дезактивирующие триплетные возбуждения - и в первую очередь растворенный кислород (см. § I4.3).

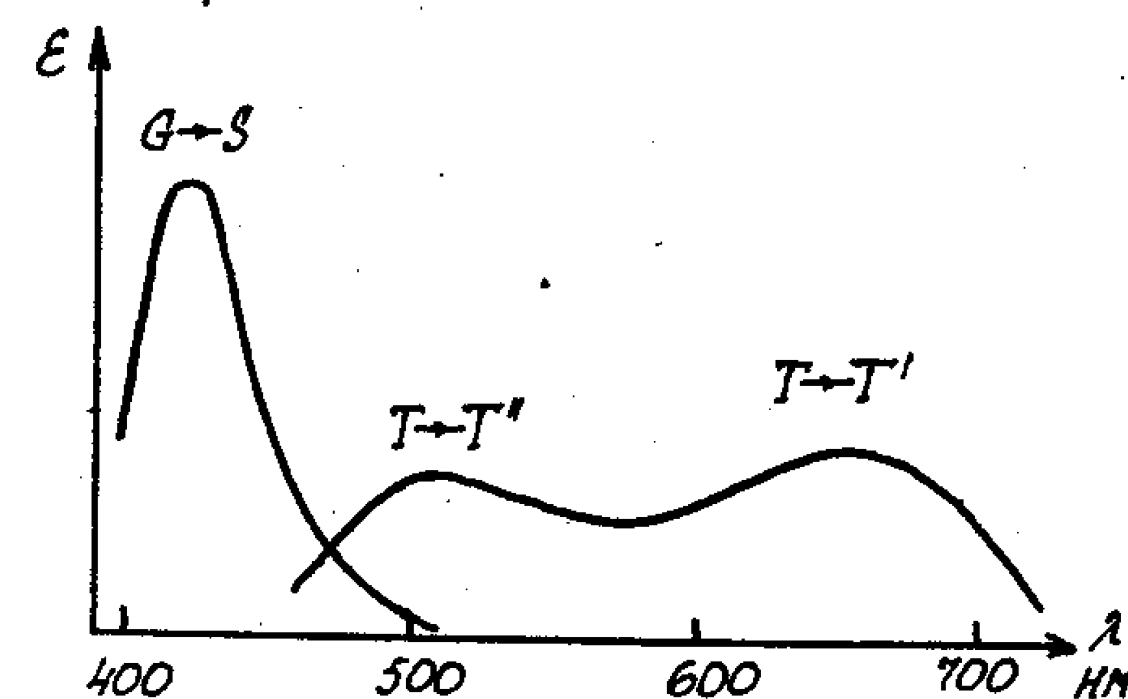
Наряду с низшим возбужденным триплетным уровнем T в электронных термах молекулы содержатся также и высшие триплетные состояния $T', T'', \ldots$ Переходы между различными триплетными уровнями разрешены, и их можно наблюдать, если создать на триплете большую населенность. Такой спектр триплет-триплетного поглощения наблюдался, например, в молекулах флуоресцеина, раствор ко-

торого в стекле из борной кислоты охлаждался до температуры жидкого азота и облучался мощным источником света. При таких условиях в триплет удавалось перевести до 90% молекул. При этом вместо обычного спектра поглощения флуоресцеина ($G \to S$), наблюдавшегося при облучении светом малой мощности, наблюдались две новые полосы, которые нужно приписать переходам с нижнего триплетного уровня на два возбужденных.



Триплет-триплетные переходы

В последнее время для исследования триплетного поглощения применяется импульсный метод. В нем источником возбуждения служит мощная импульсная лампа, которая создает большие населенности возбужденных состояний за время, меньшее времени жизни триплетных состояний. Затем, спустя очень малое время после возбуждающего импульса, пока триплетные возбуждения не успели дезактивироваться, включается другой импульсный источник света с непрерывным спектром и фотографируется с его помощью спектр поглощения. Снимая спектры поглощения спустя разное время после возбуждающего импульса, можно исследовать изменение населенности различных возбужденных уровней со временем. Импульсный метод позволяет создавать большие населенности возбужденных состояний даже при высоких температурах. Регистрация с его помощью триплет-триплетного поглощения является наиболее удобным методом изучения триплетных состояний.



Триплетное поглощение раствора флуоресцеина

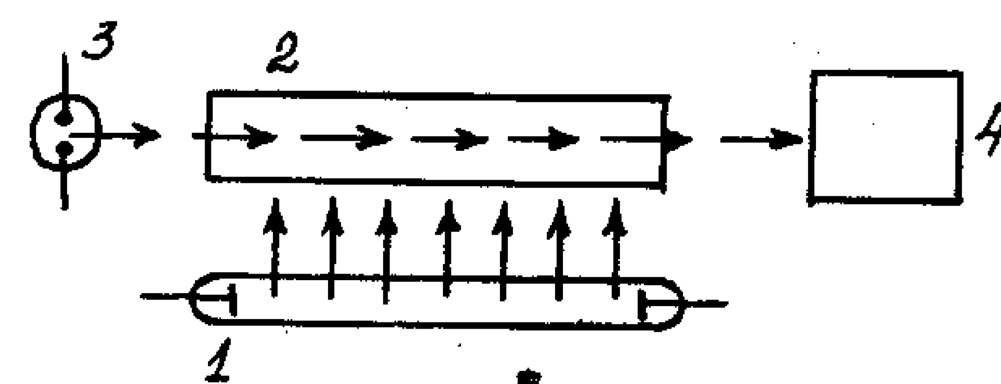


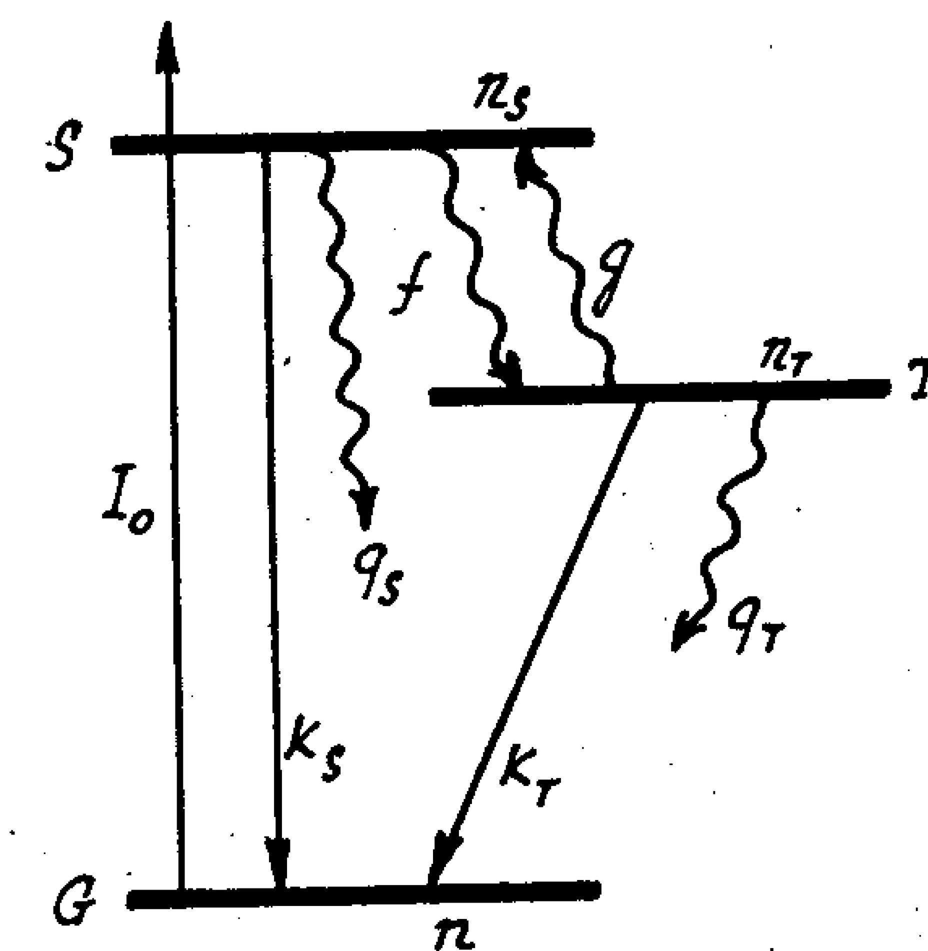
Схема импульсного возбуждения люминесценции.

I – импульсный источник возбуждения, 2 – кювета с веществом, 3 – источник непрерывного спектра, 4 – спектрограф.

§ 12.3. Кинетическая схема люминесценции

Все процессы, о которых шла речь в предыдущем параграфе, можно описать количественно при помощи феноменологической кинетической схемы, в которой каждому процессу мы приписываем определенную вероятность, не раскрывая ее физического происхождения и численной величины. Рассмотрим здесь простейший случай, когда можно ограничиться тремя уровнями G, S и T. Пусть на основном уровне G находится n молекул, на возбужденном синглете – n_S и на триплете – n_T молекул, так что общее число молекул есть

$$n + n_S + n_T = N. \qquad (12.1)$$



Обозначим вероятность в единицу времени (скорость) переходов на основное состояние с излучением с синглета и триплета через k_S и k_T, а скорость безызлучательных переходов с разменом энергии в тепло через q_S и q_T. Величины f и g задают вероятности синглет-триплетных переходов. Приняв во внимание закон Ламберта-Бера, для поглощенной за единицу времени энергии запишем

$$I_{погл} = I_0(1-e^{-knd}),$$

где k – коэффициент поглощения в расчете на одну молекулу, а мощность возбуждающего излучения I_0 измеряется числом квантов в секунду. Для упрощения дальнейших выкладок мы будем считать оптическую плотность образца малой: $knd \ll 1$, так что

$$I_{погл} = I_0 knd \equiv \alpha I_0 n. \qquad (12.2)$$

Мы считаем поглощение пропорциональным населенности на нижнем уровне n, а не разности населенностей $(n - n_S)$. Это означает, что мы пренебрегаем вынужденным испусканием с синглета S. Такое допущение вполне оправдано, поскольку возбуждение производится обычно на высокие колебательные уровни синглетного терма, населенность которых вследствие быстрой колебательной релаксации мала

и практически совпадает с равновесной больцмановской населенностью. Мощное импульсное лазерное возбуждение, когда это допущение отказывает, мы здесь не рассматриваем.

Теперь можно записать кинетические уравнения баланса частиц на каждом из уровней

$$\frac{dn_S}{dt} = \alpha I_o n + q n_T - \frac{1}{\tau_S^o} n_S \,, \qquad (12.3)$$

$$\frac{dn_T}{dt} = f n_S - \frac{1}{\tau_T^o} n_T \,, \qquad (12.4)$$

где

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{\tau_S^o} &= K_S + q_S + f \\ \frac{1}{\tau_T^o} &= K_T + q_T + q \end{aligned}\right\} \qquad (12.5)$$

есть суммарные вероятности дезактивации синглета и триплета. Уравнения (12.3) и (12.4) вместе с законом сохранения числа частиц (12.1) полностью описывают временное поведение населенностей.

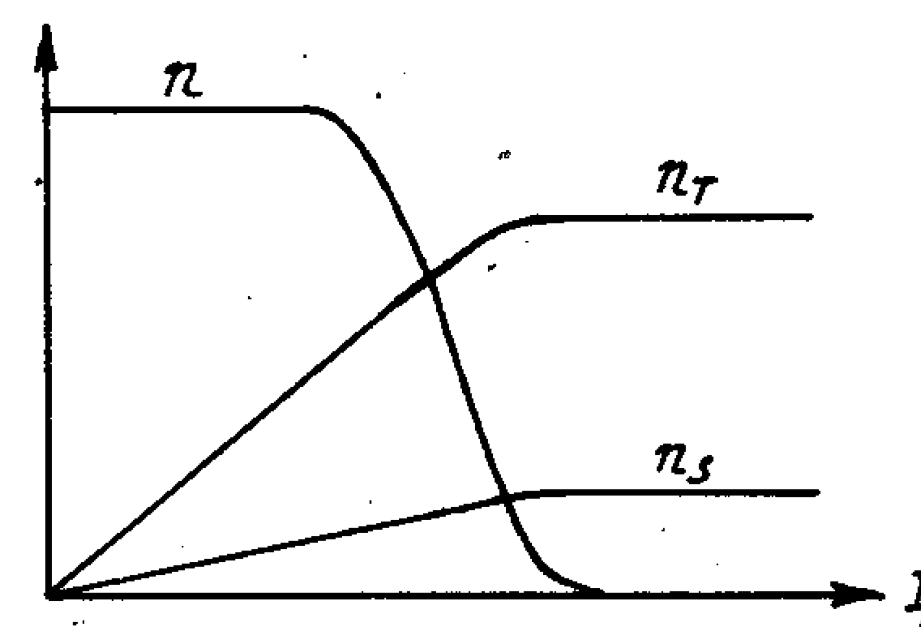
Исследуем сначала случай стационарного возбуждения, когда $I_o = const$ и $\frac{dn_S}{dt} = \frac{dn_T}{dt} = 0$. Тогда решениями кинетических уравнений являются:

$$\left.\begin{aligned} n_T &= f \tau_T^o n_S \,, \\ n_S &= \frac{\alpha I_o N \tau_S^o}{1 + \alpha I_o \tau_S^o (1 + f\tau_T^o) - f q \tau_S^o \tau_T^o} \,, \\ n &= \frac{(1 - f q \tau_S^o \tau_T^o) N}{1 + \alpha I_o \tau_S^o (1 + f\tau_T^o) - f q \tau_S^o \tau_T^o} \end{aligned}\right\} \qquad (12.6)$$

Существенно, что интенсивность возбуждающего света I_o входит как в числитель, так и в знаменатель выражений для населенностей. Это приводит к явлению насыщения. Если при не слишком больших интенсивностях населенности синглета и триплета пропорциональны интенсивности возбуждающего излучения, то при больших интенсивностях, когда $\alpha I_o \tau_S^o \gg 1$, они стремятся к некоторому пределу, возникающему из-за конечности общего числа молекул

$$\left.\begin{aligned} n_S(I_o \to \infty) &= \frac{N}{1 + f\tau_T^o} \,, \\ n_T(I_o \to \infty) &= \frac{N f \tau_T^o}{1 + f\tau_T^o} \,, \\ n(I_o \to \infty) &= 0 . \end{aligned}\right. \qquad (12.7)$$

Мы видим, что в условиях насыщения число молекул на основном уровне n стремится к нулю (это, конечно, является следствием отсутствия индуцированного испускания), т.е. все молекулы оказываются в возбужденных состояниях. Поскольку населенность основного уровня определяет поглощение, то с ростом интенсивности должна возрастать прозрачность вещества в основной полосе поглощения $G \to S$ (явление просветления). Насыщение и связанные с ним эффекты без особого труда можно наблюдать для молекул красителей в условиях низких температур (77°К) и возбуждения ртутными лампами средней мощности (типа ДРШ-250).



Явление насыщения

Зная населенности возбужденных состояний, можно вычислить квантовые выходы флуоресценции и фосфоресценции. Согласно определению квантового выхода из (12.6) для синглетного свечения, получаем

$$\varphi_S = \frac{K_S n_S}{\alpha I_o n} = \frac{K_S \tau_S^o}{1 - f q \tau_S^o \tau_T^o} \approx K_S \tau_S^o (1 - f q \tau_S^o \tau_T^o).$$

Здесь мы предполагаем $f q \tau_S^o \tau_T^o \ll 1$, как это бывает при достаточно низких температурах. Аналогично для триплетного свечения имеем

$$\varphi_T = \frac{K_T n_T}{\alpha I_o n} \approx K_T f \tau_T^o \tau_S^o . \qquad (12.8)$$

Происхождение второго слагаемого в формуле для φ_S связано, очевидно, с обратным забросом молекул с триплета на синглет (отсюда произведение вероятностей fq). Поэтому этот член описывает квантовый выход замедленной флуоресценции. В результате мы можем записать

$$\varphi_{фл} \approx k_s \tau_s^o \quad , \quad \varphi_{зам.фл} \approx fq k_s (\tau_s^o)^2 \tau_T^o . \qquad (12.9)$$

Поскольку триплетное свечение является фосфоресценцией, из (12.8) и (12.9) получаем

$$\frac{\varphi_{фосф}}{\varphi_{фл}} \approx \frac{k_T}{k_S} f \tau_T^o . \qquad (12.10)$$

Одно время считали, что при низких (азотных) температурах тепловое тушение триплетного уровня отсутствует, так что можно положить $q_T \approx 0$, $q \approx 0$, и тогда, согласно (12.5), $\tau_T^o \approx \frac{1}{k_T}$. В этих условиях из (12.10) следует

$$\frac{\varphi_{фосф}}{\varphi_{фл}} \approx \frac{f}{k_S} . \qquad (12.10а)$$

Это соотношение известно как формула Ка́ша для вероятности интерконверсии f. Именно по ней вычислялась эта вероятность в таблице на стр.222. Однако позже выяснилось, что при полном дейтерировании ароматических углеводородов время жизни фосфоресценции сильно возрастает. Поскольку сомнительно, что дейтерирование уменьшает спин-орбитальное взаимодействие и тем самым увеличивает k_T, то нужно признать, что оно влияет на тепловую дезактивацию q_T. Значит, и при низких температурах безызлучательная дезактивация триплета велика, что дискредитирует формулу Ка́ша (12.10а).

Вследствие переходов между синглетным и триплетным уровнями (интерконверсия с вероятностями f и q) высвечивание с синглета и триплета происходит не независимо друг от друга. Поэтому времена жизни флуоресценции и фосфоресценции τ_s и τ_T будут отличаться от величин τ_s^o и τ_T^o. Для их определения нужно найти нестационарные решения кинетических уравнений (12.3) и (12.4). Эти решения зависят от режима освещения. Рассмотрим случай, когда стационарное возбуждение I_o внезапно прекращается в момент времени $t=0$. Это задает начальные условия

$$n_s(t=0) = n_s^* \quad , \quad n_T(t=0) = n_T^* , \qquad (12.11)$$

где n_s^* и n_T^* - стационарные населенности, определяемые формулами (12.6). Решение ищем в виде

$$n_s = C_s e^{-kt} ,$$
$$n_T = C_T e^{-kt} .$$

Характеристическое уравнение для k принимает вид

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{\tau_s^o} + k & q \\ f & -\frac{1}{\tau_T^o} + k \end{vmatrix} = 0 ,$$

откуда

$$k_{\pm} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{1}{\tau_s^o} + \frac{1}{\tau_T^o}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_s^o} - \frac{1}{\tau_T^o}\right)^2 + 4fq}\right\}$$

Для большинства органических молекул не при очень высоких температурах выполняются соотношения

$$\tau_T^o > \tau_s^o \quad , \quad fq(\tau_s^o)^2 \ll 1. \qquad (12.12)$$

Поэтому

$$k_+ \approx \frac{1}{\tau_s^o} + fq\tau_s^o$$
$$k_- \approx \frac{1}{\tau_T^o} - fq\tau_s^o .$$

Значит, k_+ нужно отождествить с обратным временем жизни синглетного свечения, а k_- - триплетного. Таким образом, для времен жизни люминесценции получаем

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{1}{\tau_s^o} + fq\tau_s^o ,$$
$$\frac{1}{\tau_T} \approx \frac{1}{\tau_T^o} - fq\tau_s^o . \qquad (12.13)$$

Тогда общее темновое решение (при $I_o=0$) кинетических уравнений с учетом начальных условий (12.11) имеет вид

$$\frac{n_s}{n_s^*} = \left(1 - \frac{\tau_T - \tau_T^o}{\tau_T - \tau_s}\right) e^{-\frac{t}{\tau_s}} + \frac{\tau_T - \tau_T^o}{\tau_T - \tau_s} e^{-\frac{t}{\tau_T}} , \qquad (12.14)$$

$$\frac{n_T}{n_T^*} = \left(1 + \frac{\tau_s}{\tau_T - \tau_s}\right) e^{-\frac{t}{\tau_T}} - \frac{\tau_s}{\tau_T - \tau_s} e^{-\frac{t}{\tau_s}} . \qquad (12.15)$$

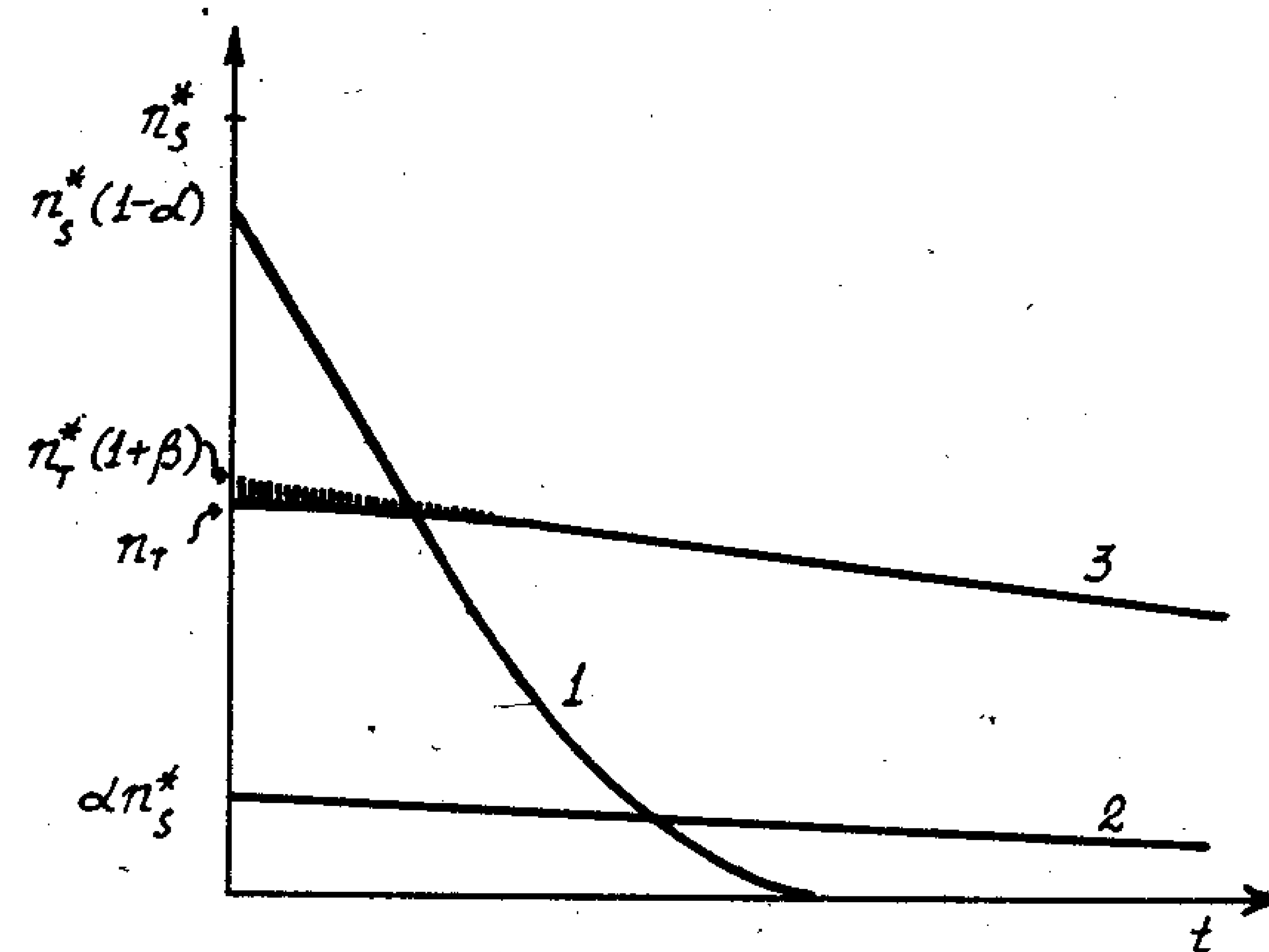
Первое слагаемое в (12.14), очевидно, описывает флуоресценцию, а второе - замедленную флуоресценцию. Поскольку при $t=0$ мы должны получить стационарную населенность, то строгое выражение для доли синглетных молекул (в стационарных условиях), которые уже успели побывать на триплете и дают замедленную флуоресценцию, будет

$$\frac{(n_s^*)_{зам}}{n_s^*} = \frac{\tau_T - \tau_T^o}{\tau_T - \tau_s} .$$

При условии $fq\tau_s^o\tau_T^o \ll 1$ это дает

$$\frac{(n_s^*)_{зан}}{n_s^*} \approx fq\tau_s^o\tau_T^o,$$

что, разумеется, согласуется с (I2.9).



Поведение во времени разных видов люминесценции.

I – флуоресценция
2 – замедленная флуоресценция
3 – фосфоресценция

Штриховкой обозначена функция $\beta e^{-t/\tau_s}$,

$$\alpha = \frac{\tau_T - \tau_T^o}{\tau_T - \tau_s};\ \beta = \frac{\tau_s}{\tau_T - \tau_s}.$$

Слагаемые в выражении для триплетной населенности (I2.I5) нельзя интерпретировать как два вида свечения. Это видно хотя бы из того, что второе слагаемое отрицательно. Во всех практических задачах им можно пренебречь, поскольку

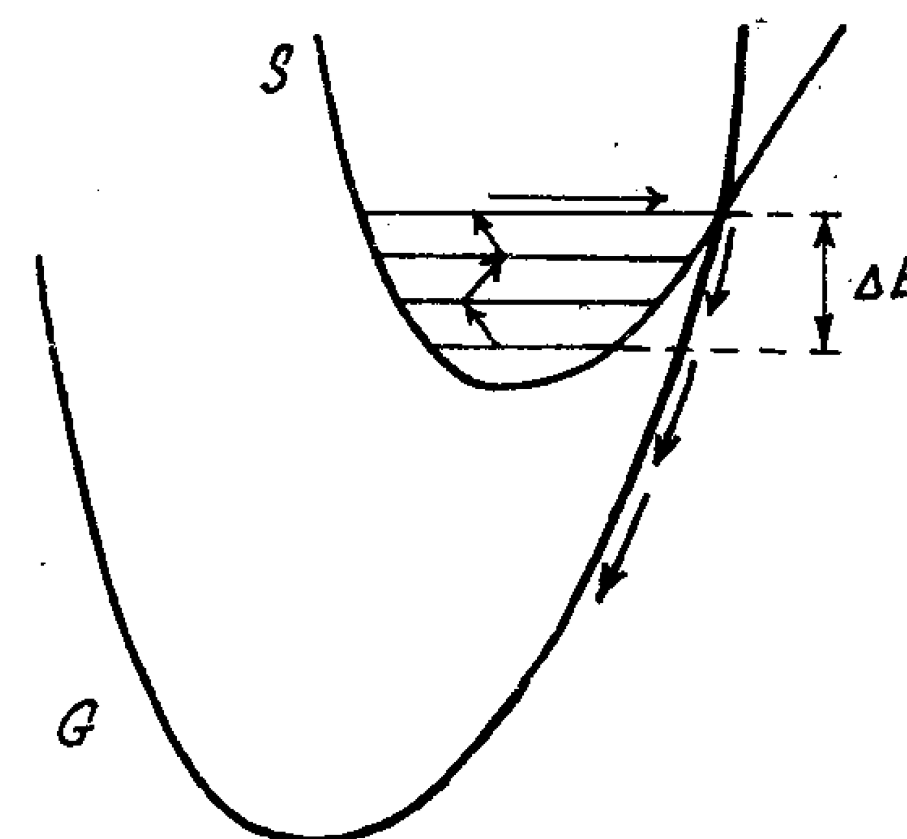
$$\frac{\tau_s}{\tau_T - \tau_s} \approx \frac{\tau_s}{\tau_T} \lll 1.$$

В рассмотренную кинетическую схему входят шесть параметров: k_s, k_T, q_s, q_T, f и q. Для их определения можно использовать пять экспериментально измеряемых величин: τ_s, τ_T, $\varphi_{фл}$, $\varphi_{зан.фл}$, $\varphi_{фосф}$. В качестве шестого соотношения можно использовать форму кривой насыщения, т.е. зависимость интенсивности, например, фосфоресценции $I_{фосф} = k_T n_T$ от мощности возбуждающего света I_o. Пользуясь (I2.6), можно записать

$$\frac{1}{I_{фосф}} = \frac{1+f\tau_T^o}{Nk_T f\tau_T^o} + \frac{1-fq\tau_s^o\tau_T^o}{Nk_T f\tau_T^o} \cdot \frac{1}{\alpha\tau_s^o I_o}, \qquad (I2.I6)$$

т.е. кривая насыщения в координатах $\left(\frac{1}{I_{фосф}}, \frac{1}{I_o}\right)$ представляет собой прямую. Таким образом, на основе эксперимента можно определить все параметры кинетической схемы. Это позволяет проследить за их поведением при различных условиях. Однако исследований такого рода можно найти в литературе очень мало. Остановимся вкратце на результатах работ Морозова [I].

Оказывается, что вероятности теплового тушения как на синглетном, так и на триплетном уровнях можно представить в виде $q = q_o + q(T)$, q_o – это не зависящая от температуры часть теплового тушения. Зависимость от температуры второй части хорошо описывается больцмановской экспонентой $q(T) = Ae^{-\Delta E/kT}$. Такая зависимость свидетельствует о том, что дезактивация наиболее интенсивно идет с возбужденных колебательных уровней. Это связано с тем, что вероятность максимальна у резонансных переходов, и поэтому они осуществляются в основном в месте пересечения потенциальных кривых. ΔE составляет при этом несколько колебательных квантов. Существование независимого от температуры тушения q_o говорит о том, что наряду с резонансными активированными переходами имеется другой механизм дезактивации. Им является, по-видимому, туннельное просачивание возбуждения с S на G. Морозов установил также, что вероятность интерконверсии $T \to S$ хорошо описывается экспонентой $q = q_o e^{-\Delta E/kT}$, но вероятность f является очень сложной функцией температуры и зависит от среды, в которую помещена люминесцирующая молекула.



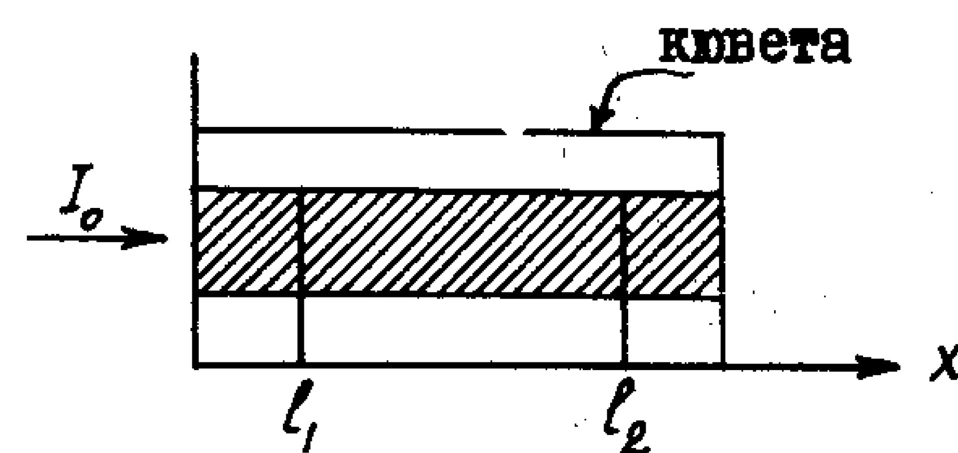
К температурной активации теплового тушения

Задача I. Под энергетическим выходом люминесценции φ_E понимается отношение энергии, высвеченной в процессе люминесценции, к поглощенной энергии. Пользуясь законом Вавилова для квантового выхода φ, найти зависимость энергетического выхода от длины волны возбуждающего света.

Ответ:

$$\varphi_E = \varphi\frac{\lambda_{возб}}{\lambda_{люм}} = const \cdot \lambda_{возб}.$$

Задача 2. Пусть возбуждение люминесценции производится монохроматическим параллельным пучком света I_o, распространяющимся



вдоль оси x. Наблюдение люминесценции проводится перпендикулярно к пучку, и регистрирующий прибор фиксирует люминесценцию, излучающуюся между координатами l_1 и l_2 вдоль пучка. Найти формулу, связывающую регистрируемую интенсивность люминесценции I_λ и ее квантовый выход.

Решение. Из определения квантового выхода $\varphi = \frac{I_\lambda}{\hbar\omega_\lambda} \cdot \frac{\hbar\omega_{возб}}{I_{погл}}$ получаем

$$I_\lambda = k\frac{\omega_\lambda}{\omega_в}\varphi I_o (e^{-\varepsilon c l_1} - e^{-\varepsilon c l_2}).$$

Здесь k – доля люминесценции, попадающая в прибор. Обычно в эксперименте коэффициент kI_o, характеризующий установку, находится градуировкой по веществу с известным квантовым выходом люминесценции. При малых оптических плотностях раствора

$$I_\lambda = kI_o\frac{\omega_\lambda}{\omega_в}\varphi\varepsilon c\Delta,$$

где $\Delta = l_2 - l_1$, или

$$\varphi = const\frac{I_\lambda}{\varepsilon c\Delta}.$$

Существенно, что для определения квантового выхода нужно учитывать экстинкцию раствора.

Задача 3. Найти формулу для времени жизни флуоресценции (τ_s) и фосфоресценции (τ_T) в условиях, когда возбуждающее излучение мгновенно включается в момент времени $t=0$ (световое решение).

Ответ:

$$\begin{Bmatrix} 1/\tau_s \\ 1/\tau_T \end{Bmatrix} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{1}{\tau_s^o} + \alpha I_o + \frac{1}{\tau_T^o}\right) \pm \right.$$

$$\left.\pm\sqrt{\left(\frac{1}{\tau_s^o} + \alpha I_o - \frac{1}{\tau_T^o}\right)^2 + 4f(q - \alpha I_o)}\right\}$$

или

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{1}{\tau_s^o} + \alpha I_o$$

$$\frac{1}{\tau_T} \approx \frac{1}{\tau_T^o} - \frac{f(q - \alpha I_o)}{1/\tau_s^o + \alpha I_o}.$$

Итак, времена жизни зависят от интенсивности возбуждающего света.

Глава 13
ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
§ 13.1. Дихроизм в спектрах поглощения

Поскольку полоса поглощения сложных молекул не расчленяется на отдельные вибронные переходы, ее удобно характеризовать единым дипольным моментом перехода, а не суммой отдельных вибронных моментов (1.11). Это означает, что мы эффективно описываем движение электронов при переходе как простые колебания в одном направлении. Такое приближенное описание называется осцилляторной моделью. В общем случае электроны при переходе могут смещаться в любом направлении (пространственный осциллятор), и поэтому переход нужно характеризовать тремя взаимно-перпендикулярными дипольными моментами. Во многих случаях, однако, электроны могут смещаться только в одной плоскости (например, при возбуждении π-системы молекул ароматических соединений), и для описания такого плоского осциллятора достаточно двух дипольных моментов. Наконец, если электрон смещается преимущественно только в одном направлении (как в π-системе линейных сопряженных молекул), то такое электронное возбуждение изображается как линейный осциллятор и описывается одним вектором дипольного момента, направленным вдоль движения электрона.

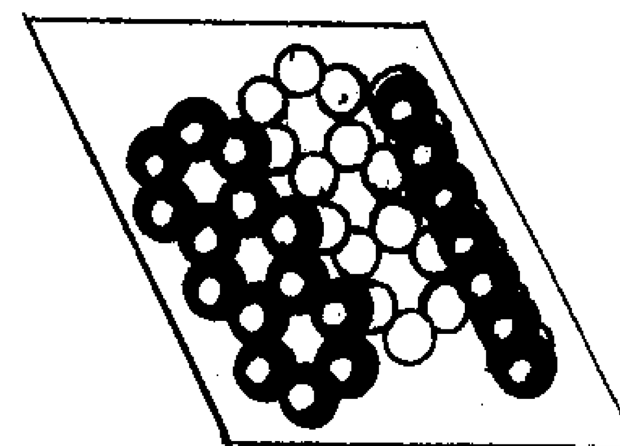
Осцилляторная модель позволяет легко понять поляризационные эффекты в спектрах поглощения. Как известно, электрический диполь поглощает только излучение, электрический вектор которого совпадает по направлению с вектором дипольного момента, и не поглощает излучение, поляризованное перпендикулярно диполю. Таким образом, поглощение в полосах, описывающихся линейными или плоскими осцилляторами, будет зависеть от поляризации излучения, а в полосах со сферическим осциллятором нет. Зависимость поглоще-

ния от поляризации света называется дихроизмом. Количественно эта зависимость измеряется величиной $\mathcal{D}$, которая тоже называется дихроизмом (или величиной дихроизма):

$$\mathcal{D}=\frac{k_{\parallel}-k_{\perp}}{k_{\parallel}+k_{\perp}}.$$

Здесь $k_{\parallel}$ и $k_{\perp}$ – коэффициенты поглощения для света, поляризованного вдоль или поперек некоторого выделенного направления. Очевидно, что максимальное поглощение для полосы $\pi\leftarrow\pi^*$ в линейных сопряженных молекулах будет наблюдаться для поляризации света, совпадающей с направлением цепи сопряжения. Напротив, для $n\leftarrow\pi^*$ полос направление поляризации должно быть перпендикулярно цепи сопряжения, ибо орбиты неподеленных электронов лежат в плоскости, перпендикулярной цепи. Для ароматических молекул поглощение отсутствует, если свет поляризован перпендикулярно плоскости ароматических колец. С другой стороны, полосы $\sigma-\sigma^*$ переходов не обладают дихроизмом, ибо σ-электроны характеризуются сферически симметричным распределением электронной плотности.

Исследование дихроизма позволяет установить ориентацию дипольных моментов перехода относительно конфигурации молекулы. Однако экспериментальное наблюдение дихроизма связано с большими трудностями. В изотропных средах (газах, жидкостях) дихроизм отсутствует из-за хаотической ориентации молекул. Его можно наблюдать непосредственно только в монокристаллах. При этом одновременно получается информация о строении элементарной ячейки. Например, изучая дихроизм, легко показать, что в кристалле антрацена в элементарной ячейке имеются молекулы, ориентированные перпендикулярно друг к другу. В некристаллических средах для наблюдения дихроизма приходится прибегать к всевозможным ухищрениям. Очень эффективным является метод адсорбции исследуемых молекул на полимерную пленку с последующим растяжением пленки, приводящим к частичной ориентации адсорбированных молекул. Еще проще ориентировать цепные полимерные молекулы. Например, для наблюдения дихроизма в молекулах ДНК достаточно концентрированным раствором, имеющим вид геля, сделать мазок на



Расположение молекул в элементарной ячейке кристалла антрацена

кварцевой пластинке с помощью кисточки. При этом длинные молекулы вытягиваются вдоль мазка. Исследование дихроизма в таком мазке в полосе $\pi \to \pi^*$ перехода ароматических азотистых оснований показывает, что максимальное поглощение наблюдается при ориентации вектора электрического поля поперек мазка. Это означает, что плоскости азотистых оснований в молекуле ДНК расположены перпендикулярно направлению цепи полимера. Именно это и предполагает известная модель Уотсона и Крика.

§ 13.2. Поляризация люминесценции

В отличие от дихроизма поляризацию люминесценции можно наблюдать даже в изотропных средах. Так же, как и в случае комбинационного рассеяния (см. гл.3), необходимую анизотропию вносит луч возбуждающего света. Рассмотрим наиболее распространенную схему наблюдения люминесценции, когда излучение регистрируется в направлении (OY), перпендикулярном направлению возбуждения (OX). Вектор электрического поля возбуждающего света лежит в плоскости ZOY и поэтому, согласно предыдущему параграфу, свет будут поглощать не все молекулы, а только те, вектор переходного дипольного момента которых компланарен этой плоскости. В результате возбужденными, а значит и испускающими люминесценцию, оказываются вполне определенным образом ориентированные молекулы. Так возникает анизотропия ориентаций возбужденных молекул, которая и обуславливает поляризацию наблюдаемого излучения. Для ее описания вводится величина P, называемая степенью поляризации или просто поляризацией:

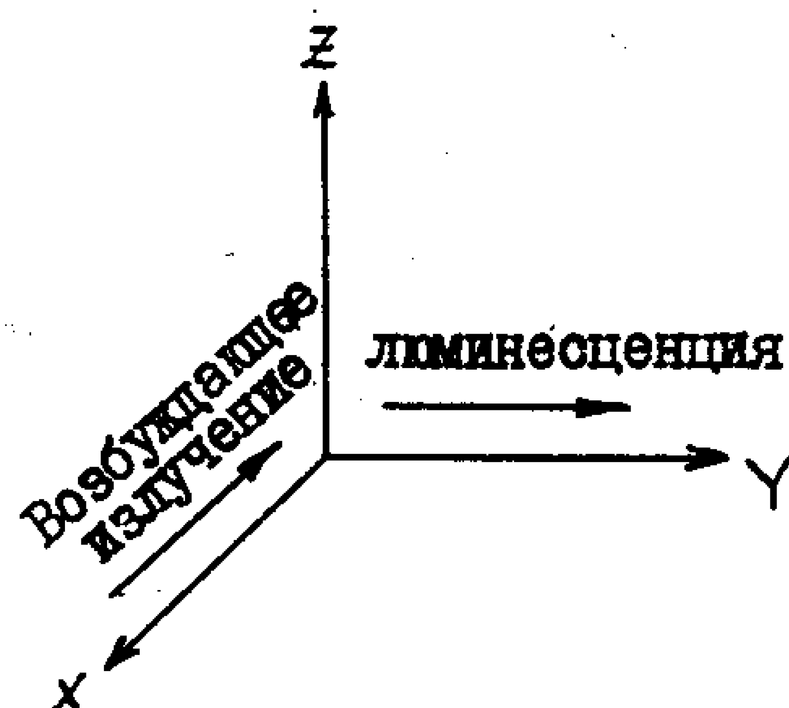


Схема наблюдения люминесценции

$$P = \frac{I_z - I_x}{I_z + I_x}. \qquad (13.1)$$

Здесь I_x и I_z - компоненты потока люминесценции, поляризованные по оси X и Z соответственно.

Величину поляризации для хаотически ориентированных молекул можно вычислить, пользуясь результатами главы 3. Пусть рассмат-

риваемый электронный переход характеризуется линейным осциллятором $\vec{M}_1$, ориентированным по оси ξ закрепленной относительно молекулы системы координат. Формально свойства этого осциллятора можно описать "полностью анизотропным" тензором поляризуемости

$$\alpha_{\nu\eta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

для которого след и анизотропия, согласно определениям (3.6), есть

$$b = 1 \qquad g^2 = 1.$$

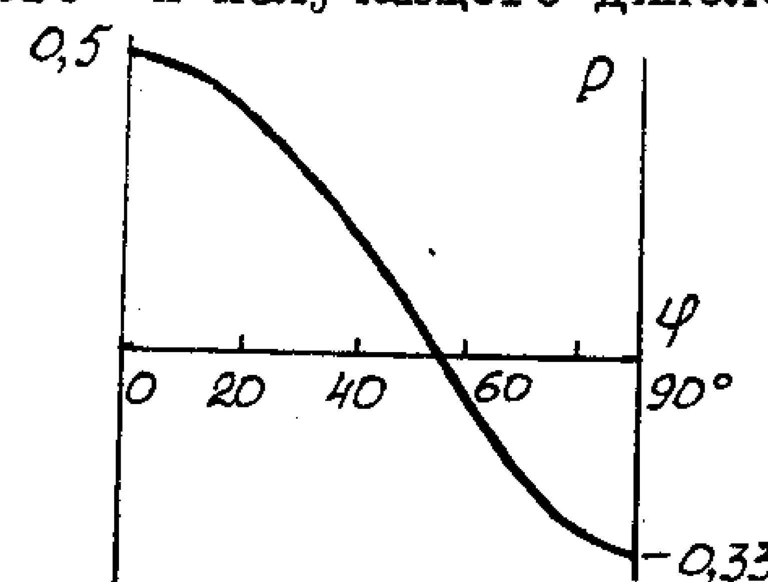
Среднее излучение рассматриваемого осциллятора описывается формулами (3.7). Подставляя в них найденные значения следа и анизотропии, получаем

$$I_x = 3g^2(\overline{E_y^2} + \overline{E_z^2}) = 3(\overline{E_y^2} + \overline{E_z^2})$$
$$I_z = 3g^2\,\overline{E_y^2} + (5b^2 + 4g^2)\overline{E_z^2} = 3\overline{E_y^2} + 9\overline{E_z^2}.$$

Для возбуждения естественным светом $\overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = E_0^2$, $I_x = 6E_0^2$, $I_z = 12E_0^2$. Следовательно, поляризация в согласии с (13.1) будет $P_e = \frac{12-6}{12+6} = 1/3$. Для поляризованного по оси Z возбуждающего света аналогичным образом получаем $P = 1/2$.

На самом деле в эксперименте получаются поляризации, которые, как правило, меньше этих цифр. Это объясняется тем, что ориентации дипольных моментов, ответственных за поглощение и испускание, не совпадают, и между ними имеется некоторый угол φ. Различие в ориентации связано с изменением конфигурации молекулы, когда она переходит в электронное возбужденное состояние. При этом несколько изменяются энергетические уровни, распределение электронной плотности, а значит и дипольный момент. Когда ориентации поглощающего и излучающего диполей не совпадают, поляризация описывается формулой (см. задачу № 2 к этому параграфу):

$$P = \frac{2 - 3\sin^2\varphi}{4 - \sin^2\varphi}. \qquad (13.2)$$



Зависимость поляризации люминесценции от угла между поглощающим и излучающим осцилляторами

Таким образом, поляризация может принимать значения от $P = 1/2$ (при $\varphi = 0°$) до $P = -1/3$ ($\varphi = 90°$).

Увеличение угла между поглощающим и излучающим осцилляторами приводит к уменьшению поляризации. Но такое же увеличение угла может случиться вследствие поворота молекулы за время возбуждения. Значит броуновские повороты должны приводить к уменьшению поляризации люминесценции (вращательной деполяризации). Действительно, если среднее время переориентации при броуновском вращении $\tau_c = \frac{V\eta}{kT}$ (см. § 9.4) много меньше времени жизни люминесценции τ, то за время высвечивания молекула успеет много раз повернуться. При этом исчезнет ее особая ориентация, которую выбрало возбуждающее излучение. Значит анизотропия ориентаций исчезнет, и степень поляризации обратится в нуль.

Рассмотрим влияние броуновского поворотного движения на поляризацию люминесценции математически. Будем рассматривать люминесценцию при стационарном возбуждении. Тогда достаточно выбрать любой момент времени и провести усреднение по всем молекулам. Однако усреднение по ансамблю молекул эквивалентно усреднению по времени для одной молекулы. Последний способ нам более удобен. Итак, рассмотрим одну молекулу, которая возбуждается в момент времени $t=0$. Пусть интенсивность люминесценции сразу после возбуждения будет I_0. Поскольку молекула еще не успела повернуться, поляризация люминесценции сразу после возбуждения будет подчиняться формуле (13.2), и мы будем обозначать ее через P_0. С течением времени интенсивность излучения будет затухать: $I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$, а поляризация стремиться к нулю. Усредняя эти характеристики по времени от $t=0$ до $t=\infty$, мы получим, согласно эргодической теореме, средние параметры стационарной люминесценции.

Интенсивность люминесценции в момент времени t можно записать в виде

$$\begin{aligned} I_z(t) &= e^{-\frac{t}{\tau}}\left[I_x^0\,\overline{(x^t,z)^2} + I_y^0\,\overline{(y^t,z)^2} + I_z^0\,\overline{(z^t,z)^2}\right], \\ I_x(t) &= e^{-\frac{t}{\tau}}\left[I_x^0\,\overline{(x^t,x)^2} + I_y^0\,\overline{(y^t,x)^2} + I_z^0\,\overline{(z^t,x)^2}\right]. \end{aligned} \tag{13.3}$$

Здесь (i^t,k) означает направляющий косинус между зафиксированной на молекуле осью i^t и лабораторной осью k. Ось i^t выбирается так, чтобы она в момент $t=0$ совпадала с лабораторной осью i; направляющий косинус берется от ее положения в момент времени t, которое определяется динамикой броуновского поворота. Черта обозначает усреднение по всевозможным реализациям броуновского вращения.

Для вычисления направляющих косинусов необходимо решить диффузионную задачу. Направление любой закрепленной на молекуле оси задается углами ϑ и φ, причем при $t=0$ можно считать $\vartheta_0 = \varphi_0 = 0$. Броуновское вращение эквивалентно, таким образом, двумерному броуновскому блужданию точки по поверхности единичной сферы. Функция распределения $f(\vartheta,\varphi;t)$, задающая плотность вероятности обнаружения углов ϑ и φ в момент t, подчиняется уравнению диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \mathcal{D}\,\nabla^2 f, \tag{13.4}$$

причем

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}.$$

Поскольку диффузия изотропна, функция распределения не зависит от азимутального угла φ, и последнее слагаемое в операторе Лапласа ∇^2 можно опустить. Коэффициент вращательной диффузии $\mathcal{D}$ связан с временем корреляции вращательной переориентации $\tau_c = \frac{V\eta}{kT}$ известной формулой Эйнштейна

$$\mathcal{D} = \frac{1}{6}\,\frac{(1\,\text{радиан})^2}{\tau_c} = \frac{kT}{6V\eta}. \tag{13.5}$$

Приступаем к вычислению направляющих косинусов. Функция распределения f позволяет усреднение записать в виде

$$\overline{\cos^2\vartheta} = \int_0^\pi \cos^2\vartheta\cdot f(\theta,t)\sin\vartheta\,d\vartheta. \tag{13.6}$$

Это среднее можно вычислить, не зная явного вида функции $f(\vartheta,t)$. Дифференцируем (13.6) под знаком интеграла, используем (13.4) и дважды интегрируем по частям:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\overline{\cos^2\vartheta} &= \int_0^\pi \cos^2\theta\,\frac{\partial f}{\partial t}\sin\vartheta\,d\vartheta = \mathcal{D}\int_0^\pi \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right)\cos^2\vartheta\,d\vartheta = \\ &= \mathcal{D}\Big[\underbrace{\Big|_0^\pi \sin\vartheta\frac{\partial f}{\partial\theta}\cos^2\vartheta}_{=0} + \int_0^\pi \sin\vartheta\,\frac{\partial f}{\partial\theta}\,2\cos\vartheta\sin\vartheta\,d\vartheta\Big] = \\ &= 2\mathcal{D}\int_0^\pi \sin^2\vartheta\cos\vartheta\,\frac{\partial f}{\partial\theta}\,d\vartheta = \\ &= 2\mathcal{D}\Big[\Big|_0^\pi \sin^2\vartheta\cos\vartheta\cdot f - \int_0^\pi f\,(2\sin\vartheta\cos^2\vartheta - \sin^3\vartheta)\,d\vartheta\Big] = \end{aligned}$$

$$= -2\mathcal{D}\int_0^{\pi} f\,(3\cos^2\vartheta - 1)\sin\vartheta\, d\vartheta = -6\mathcal{D}\,\overline{\cos^2\vartheta} + 2\mathcal{D}.$$

Итак,

$$\frac{d}{dt}\overline{\cos^2\vartheta} = -6\mathcal{D}\,\overline{\cos^2\vartheta} + 2\mathcal{D}.$$

Решение этого уравнения при начальном условии $\overline{\cos^2\vartheta(0)} = 1$ есть

$$\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{1}{3}(1 + 2e^{-6\mathcal{D}t}). \qquad (13.7)$$

Эта формула описывает среднее поведение во времени поворота оси при броуновском вращении. При $\mathcal{D}t \ll 1$ отсюда получаем диффузионный закон Эйнштейна (для двухмерной диффузии)

$$\overline{\vartheta^2} = 4\mathcal{D}t.$$

При $\mathcal{D}t \gg 1$ (равномерное усреднение) $\overline{\cos^2\vartheta} = 1/3$.

Теперь можно записать

$$\overline{(x^t,x)^2} = \overline{(y^t,y)^2} = \overline{(z^t,z)^2} = \overline{\cos^2\vartheta}.$$

Все средние перекрестные направляющие косинусы в силу симметрии равны, и их можно определить из условия ортогональности

$$(x^t,x)^2 + (x^t,y)^2 + (x^t,z)^2 = 1.$$

Используя (13.7), получаем окончательно

$$\overline{(i^t,i)^2} = \frac{1}{3}(1 + 2e^{-6\mathcal{D}t}), \qquad (13.8)$$

$$\overline{(i^t,k)^2} = \frac{1}{3}(1 - e^{-6\mathcal{D}t}).$$

Подставляя эти выражения в формулы для интенсивности люминесценции (13.3) и учитывая, что при возбуждении поляризованным по оси z светом $I_x^0 = I_y^0$, получим

$$I_z(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{3}\left[2(1 - e^{-6\mathcal{D}t})I_x^0 + (1 + 2e^{-6\mathcal{D}t})I_z^0\right],$$

$$I_x(t) = \frac{e^{-t/\tau}}{3}\left[(2 + e^{-6\mathcal{D}t})I_x^0 + (1 - e^{-6\mathcal{D}t})I_z^0\right].$$

Отсюда

$$I_+(t) \equiv I_z(t) + I_x(t) = \frac{1}{3}e^{-t/\tau}\left[3I_+^0 - (1 - e^{-6\mathcal{D}t})I_-^0\right], \qquad (13.9)$$

$$I_-(t) \equiv I_z(t) - I_x(t) = e^{-t/\tau}e^{-6\mathcal{D}t}I_-^0.$$

Принимая во внимание, что $p_0 = I_-^0/I_+^0$, найдем выражение для изменения поляризации в процессе высвечивания

$$p(t) = \frac{I_-(t)}{I_+(t)} = \frac{3}{3 - (1 - e^{-6\mathcal{D}t})p_0}\, p_0 e^{-6\mathcal{D}t} \approx p_0 e^{-6\mathcal{D}t}.$$

Здесь учтено, что множитель $3/[3 - (1 - e^{-\mathcal{D}\mathcal{D}t})p_0]$ изменяется со временем очень слабо, например, при $p_0 = 1/2$ в пределах от 1 до 1,2, когда t пробегает всю временную ось $[0, \infty]$. Таким образом, поляризация экспоненциально стремится к нулю в ходе высвечивания люминесценции с характерным временем $1/6\mathcal{D}$.

Возвращаемся теперь к основной нашей задаче – усреднению излучения молекулы по времени. Из (13.9) имеем

$$I_+ = \int_0^\infty I_+(t)dt = \frac{1}{3}\int_0^\infty \left[e^{-t/\tau}(3I_+^0 - I_-^0) + e^{-(\frac{1}{\tau} + 6\mathcal{D})t}I_-^0\right]dt =$$

$$= \frac{\tau}{3}\left[3I_+^0 - I_-^0 + \frac{I_-^0}{1 + 6\mathcal{D}\tau}\right],$$

$$I_- = \int_0^\infty I_-(t)dt = \int_0^\infty I_-^0 e^{-(\frac{1}{\tau} + 6\mathcal{D})t}dt = \tau\frac{I_-^0}{1 + 6\mathcal{D}\tau}.$$

Отсюда вычисляем среднюю поляризацию люминесценции

$$p = \frac{I_-}{I_+} = \frac{I_-^0}{(I_+^0 - \frac{1}{3}I_-^0)(1 + 6\mathcal{D}\tau) + \frac{1}{3}I_-^0} =$$

$$= \frac{1}{(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3})(1 + 6\mathcal{D}\tau) + \frac{1}{3}},$$

или

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = (1 + 6\mathcal{D}\tau)\left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right).$$

Подставляя сюда выражение для коэффициента диффузии из (13.5), получаем окончательно

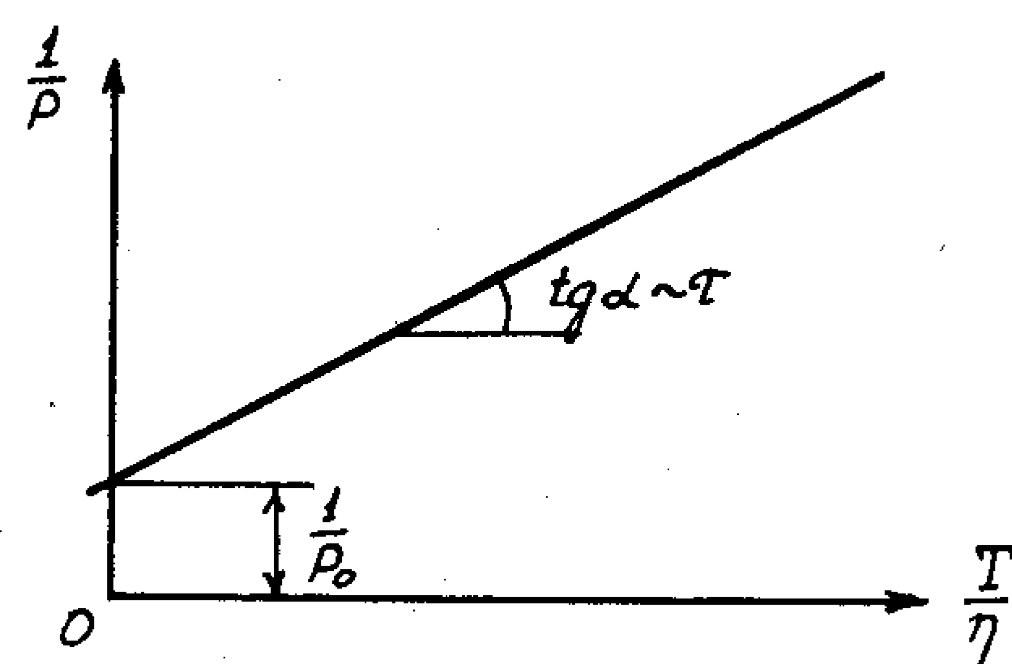
$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\frac{kT}{v\eta}\tau. \qquad (13.10)$$

Это соотношение, показывающее, как влияет броуновское вращение на поляризацию люминесценции, именуется в литературе формулой Лёвшина-Перрена.

Множитель $\frac{kT}{v\eta}\tau$ в правой части (13.10) есть не что иное, как τ/τ_c. В вязких растворах, когда $\tau/\tau_c \ll 1$, $p \approx p_0$, и броу-

новское вращение не влияет на поляризацию. Напротив, если $\tau/\tau_c \gg 1$, то p близко к нулю – излучение деполяризовано. Для молекул радиуса $5Å$ в маловязком растворе, например, воде $(\eta = 1 спз)$ $\tau_c \approx 10^{-10}$ сек. Поэтому $\tau/\tau_c = 10 \div 100$, и поляризация настолько мала, что трудно поддается измерению. Это объясняет, почему поляризационные эксперименты проводят в вязких средах, обычно растворах глицерина с вязкостью $\eta \sim 1$ пз.

Формула Лёвшина-Перрена имеет очень много применений в молекулярной физике. Во-первых, с ее помощью можно очень просто определять время жизни люминесценции. Для этого нужно провести измерения поляризации при разных температурах или в средах разной вязкости (лучше температуру поддерживать постоянной, чтоб избежать температурного тушения). Откладывая $1/p$ против T/η, мы получаем, согласно формуле Лёвшина-Перрена, прямую, тангенс наклона которой пропорционален времени жизни. Экстраполируя прямую к $T/\eta = 0$, определяем предельное значение поляризации p_0. Определенное таким образом время жизни хорошо согласуется с флуорометрическими измерениями. Некоторые отличия обусловлены неопределенностью в подсчете объема молекулы v. Кроме того, выражение для времени корреляции броуновского вращения $\tau_c = \frac{v\eta}{kT}$ справедливо только для сферических молекул. В настоящее время найдено обобщение этой формулы для молекул формы кругового эллипсоида, не сильно отличающихся от сферы [1,2]. Для несимметричных молекул выражение для времени корреляции неизвестно. Эта трудность тоже создает некоторую неоднозначность в применении формулы Лёвшина-Перрена.

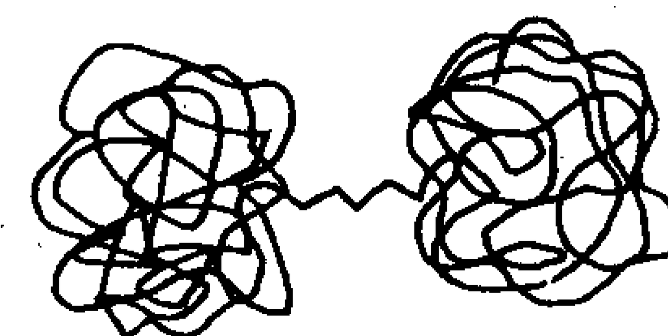


Графическое представление формулы Лёвшина-Перрена

Напротив, если время жизни известно из флуорометрических измерений, то с помощью формулы Лёвшина-Перрена можно определить объем молекулы v. Это может быть интересно при изучении эффектов сольватации или агрегации. Так, вычисленные по (13.10) объемы одной и той же молекулы в разных растворителях слегка отличаются друг от друга. Это можно приписать сольватации молекулы красителя растворителем, в результате которой при вращении красителя

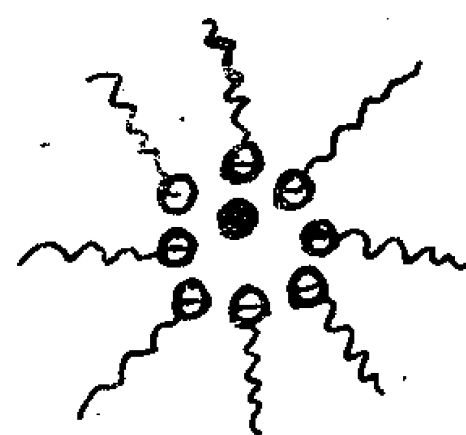
частично вовлекаются в движение молекулы растворителя. Если люминесцирующие молекулы в растворе находятся в димерной форме, то "броуновский" объем будет, очевидно, равен удвоенному объему молекулы.

Если люминесцирующей молекулой является полимер, то часто встречается (особенно для биополимеров), что объем, определяемый по формуле Лёвшина-Перрена, меньше объема молекулы, оцененного по молекулярному весу. Это означает, что броуновское вращение молекула полимера совершает не как единое жесткое целое, т.е. некоторые ее части (субъединицы) броунируют независимо от других частей. Так, для одного белка оказалось, что броуновский объем в два раза меньше молекулярного. Значит белок построен из двух субъединиц одинакового объема, гибко связанных между собой.



Адсорбируя люминесцирующую молекулу на молекулу полимера или химически привязывая ее к полимеру, можно с помощью формулы (13.10) определить время корреляции переориентации полимера, если краситель жестко сидит на полимере и вращается вместе с ним. Если же адсорбированная молекула сидит на полимере нежестко, то с помощью формулы Лёвшина-Перрена можно получить некоторую информацию о характере движения малой молекулы на поверхности полимера. Во всех этих случаях люминесцирующая молекула служит своеобразной меткой (или, как иногда говорят, репортером), при помощи которой мы изучаем свойства другой молекулы.

При помощи поляризации люминесценции можно изучать свойства и коллоидных растворов, например, мыл. Молекула мыла состоит из полярной группы, скажем, COO^-, к которой присоединен длинный неполярный остаток. Если растворять такие молекулы в неполярном растворителе, например, бензоле, то в нем хорошо будут растворяться только неполярные хвосты мыла, а его полярные группы будут стремиться вытолкнуться из растворителя. Такие тенденции приведут при определенной концентрации мыла к слипанию полярных частей многих молекул и образованию коллоидной частицы – мицеллы. Мицелла будет стабильна лишь в том случае, если внутри нее находится некоторое количество воды и противоионы (Na^+ или K^+). Эти условия ликвидируют отталкивание друг от друга групп COO^- в мицелле. Если



Мицелла из молекул мыла в неполярном растворителе.

в мицеллярный раствор мыла в бензоле ввести ионный краситель, то он попадет тоже внутрь мицеллы и будет совершать движения вместе с ней. Наблюдая поляризацию люминесценции красителя, мы можем вычислить время корреляции переориентации мицеллы и, значит, ее объем. Опыт показывает, что в растворе мыла $\rho = 0,3$, что очень велико для маловязких растворов. Это означает, что мицеллы вращаются очень медленно, т.е. их объем очень велик. Расчет по (I3.I0) дает $v \approx 10^7$ Å^3, т.е. диаметр мицеллы ~ 200 Å.

Хорошее согласие формулы Лёвшина-Перрена с опытом при глубоком размышлении озадачивает. Дело в том, что выражение Дебая для времени корреляции, которое в ней используется, получено на основе гидродинамического выражения для силы сопротивления. Оно строго верно только для движения в жидкости макроскопических частиц. Поэтому под η понимается макровязкость, которая измеряется обычным визкозиметром. Применяем же мы формулу для молекул, не обязанных подчиняться макроскопическим закономерностям. Это означает, что под η мы должны понимать "микровязкость", эффективно описывающую взаимодействие молекул при их движении. Однако опыт показывает, что для жидкостей и истинных растворов микровязкость с хорошей точностью совпадает с макровязкостью: отклонения не превышают 10%! Это совпадение не случайно, а является общим законом. Оно наблюдается не только в явлении поляризации люминесценции, но и в диэлектрической релаксации, при описании диффузии и подвижности ионов. Причину этого нетривиального совпадения нужно видеть в том, что перемещение данной молекулы в жидкости является всегда коллективным процессом. В жидкости нет больших пустот, куда могла бы перейти молекула. Поэтому перемещение данной молекулы возможно при одновременном движении большого числа других молекул, т.е. движение одной молекулы приводит к макроскопическим возмущениям. Микровязкость может не совпадать с макровязкостью только в коллоидных растворах. Концентрированные растворы полимеров (например, желатины) имеют вид вязких гелей. Однако люминесценция красителя, помещенного в раствор желатины, не обнаруживает заметной поляризации, т.е. краситель в геле столь же подвижен, как и в воде. Это объясняется тем, что макровязкость геля обусловлена сеткой переплетенных молекул полимера, а малые молекулы воды и красителя свободно движутся между цепями этой сетки.

Задача I. Найти связь между поляризацией люминесценции ρ при возбуждении поляризованным по оси Oz светом и поляризацией ρ_e при возбуждении естественным светом.

Решение. На основе формул (3.7) получаем

$$\rho = \frac{5b^2+q^2}{5b^2+7q^2} \quad ; \quad \rho_e = \frac{5b^2+q^2}{5b^2+15q^2},$$

откуда

$$\frac{1}{\rho_e} = \frac{(10b^2+14q^2)-(5b^2+q^2)}{5b^2+q^2} = \frac{2}{\rho} - 1,$$

т.е.

$$\rho_e = \frac{\rho}{2-\rho}.$$

Задача 2. Вывести формулу (I3.2).

Решение. В нашей молекуле излучающий диполь направлен под углом φ к поглощающему. Направим ось ξ молекулярной системы координат по направлению поглощающего диполя. Тогда эффективный тензор рассеяния в молекулярной системе координат примет вид

$$\alpha_{\nu\eta} = \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & 0 \\ \sin\varphi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

При усреднении по ориентациям теперь уже нельзя пользоваться формулами (3.7), ибо наш тензор несимметричен. Это усреднение нужно провести заново. Действуем по аналогии с выкладками в главе 3.

$$\alpha_{ik} = \sum_{\nu,\eta} \alpha_{\nu\eta}(\nu,i)(\eta,k) = \cos\varphi(\xi i)(\xi k) + \sin\varphi(\eta i)(\xi k),$$

$$M_x = \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z = [\cos\varphi(\xi x)(\xi y) + \sin\varphi(\eta x)(\xi y)]E_y + [\cos\varphi(\xi x)(\xi z) + \sin\varphi(\eta x)(\xi z)]E_z,$$

$$I_x = \overline{M_x^2} = \overline{E_y^2}[\cos^2\varphi\overline{(\xi x)^2(\xi y)^2} + \sin^2\varphi\overline{(\eta x)^2(\xi y)^2} + 2\cos\varphi\sin\varphi\overline{(\xi x)(\xi y)(\eta x)(\xi y)}] + \overline{E_z^2}[\cos^2\varphi\overline{(\xi x)^2(\xi z)^2} + \sin^2\varphi\overline{(\eta x)^2(\xi z)^2} + 2\cos\varphi\sin\varphi\overline{(\xi x)(\xi z)(\eta x)(\xi z)}].$$

Средние от произведений четырех направляющих косинусов данного типа равны нулю. Поэтому

$$I_x=\frac{1}{15}[(\overline{E_y^2}+\overline{E_z^2})(\cos^2\varphi+2\sin^2\varphi)]=\frac{1}{15}(\overline{E_y^2}+\overline{E_z^2})(1+\sin^2\varphi).$$

Аналогично находим

$$I_z=\frac{1}{15}[(1+\sin^2\varphi)\overline{E_y^2}+(3-2\sin^2\varphi)\overline{E_z^2}].$$

Для линейно поляризованного света $(E_y=0)$ имеем

$$I_x\sim 1+\sin^2\varphi$$
$$I_z\sim 3-2\sin^2\varphi.$$

Значит

$$\rho=\frac{I_z-I_x}{I_z+I_x}=\frac{2-3\sin^2\varphi}{4-\sin^2\varphi}.$$

Задача 3. Поскольку люминесценция имеет отличную от нуля поляризацию, ее интенсивность не одинакова в разных направлениях. Поэтому интенсивность, измеряемая по направлению OY не будет пропорциональна квантовому выходу (полной интенсивности свечения). Найти формулы, связывающие интенсивность и квантовый выход.

Решение. Интенсивность люминесценции вдоль оси y есть $I_\lambda(y)=I_x+I_z$, тогда как полная интенсивность люминесценции

$$I_\lambda=I_\lambda(x)+I_\lambda(y)+I_\lambda(z)=$$
$$=I_y+I_z+I_x+I_y+I_x+I_z=$$
$$=2(I_x+I_y+I_z).$$

При возбуждении поляризованным по оси z светом из соображений симметрии следует, что $I_y=I_x$. Поэтому $I_\lambda=4I_x+2I_z$. Доля излучения, наблюдаемого в направлении y, равна $\frac{I_x+I_z}{4I_x+2I_z}$. Учитывая $\frac{I_z}{I_x}=\frac{1+\rho}{1-\rho}$, получаем $\frac{I_\lambda(y)}{\varphi}\sim\frac{I_x+I_z}{4I_x+2I_z}=1/(3-\rho)$. Поэтому относительное изменение квантового выхода при некоторых двух условиях эксперимента 1 и 2 будет

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2}=\frac{I_1(y)}{I_2(y)}\cdot\frac{3-\rho_1}{3-\rho_2}.$$

При возбуждении естественным светом $(I_y=I_z)$ аналогичным образом находим

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2}=\frac{I_1(y)}{I_2(y)}\cdot\frac{3+\rho_1}{3+\rho_2}.$$

Глава I4

ПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

§ I4.I. Тушение посторонней примесью

Характерным свойством люминесценции является то, что ее интенсивность (квантовый выход) способна уменьшаться, когда в растворе присутствуют некоторые вещества, называемые тушителями. Типичными тушителями являются иодистый калий (KJ) анилин, фенол и даже кислород, который всегда присутствует в растворах, соприкасающихся с воздухом. Явление тушения посторонней примесью настолько характерно для люминесценции, что оно использовалось как критерий при исследовании природы свечения, открытого Черенковым под руководством Вавилова. Когда было обнаружено, что излучение Черенкова не тушится типичными люминесцентными тушителями, стало ясно, что оно не является люминесценцией.

Причиной тушения посторонней примесью является дезактивация возбужденной люминесцирующей молекулы при столкновении с молекулой тушителя. Пусть z – число двойных столкновений в единицу времени. Тогда с одной люминесцирующей молекулой за I сек столкнется zN_Q молекул тушителя (N_Q – их концентрация, Q = quencher = тушитель) и значит вероятность тушения будет wzN_Q, где $w \le 1$ – вероятность тушения при столкновении с одной молекулой тушителя. В согласии с общим определением квантового выхода (I2.I) имеем

$$\varphi = \frac{w_\Lambda}{w_\Lambda + w_T + wzN_Q} .$$

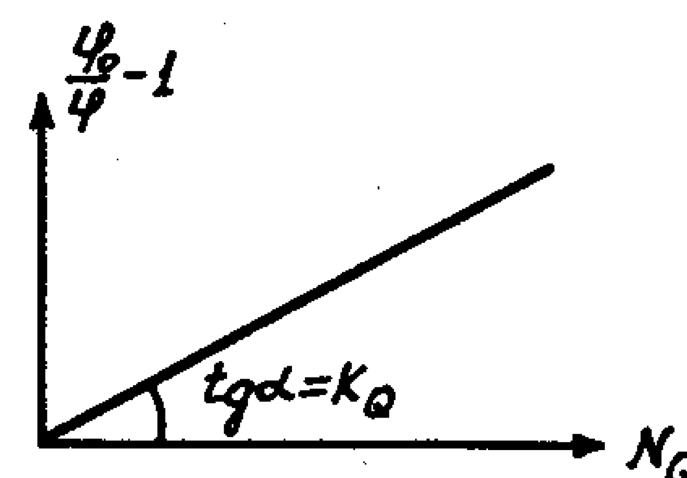
При отсутствии тушителя было

$$\varphi_0 = \frac{w_\Lambda}{w_\Lambda + w_T} = w_\Lambda \tau_0 .$$

Поэтому получаем

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = 1 + wz\tau_0 N_Q . \qquad (I4.I)$$

Эта формула, описывающая зависимость тушения от концентрации тушителя, называется в литературе формулой Штерна-Фольмера. Для экспериментальной проверки этого закона тушения величину $\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1$ откладывают против концентрации тушителя. Должна получиться прямая, проходящая через ноль. Тангенс ее наклона называется константой тушения k_Q:



Закон тушения Штерна-Фольмера

$$K_Q = \frac{\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1}{N_Q} . \qquad (I4.2)$$

Формула (I4.I) была получена Штерном и Фольмером для процессов тушения в газовой фазе, где число двойных столкновений z легко вычисляется при помощи газо-кинетической теории: $z = \sigma \bar{v} = 2\sigma\sqrt{\frac{2kT}{\pi m}}$ (σ – сечение соударения, m – приведенная масса). В жидкостях столкновения между частицами A и B осуществляются за счет взаимной диффузии частиц и

$$z = 4\pi R \mathcal{D} , \qquad (I4.3)$$

где $R = R_A + R_B$ – расстояние наименьшего сближения, равное сумме ван-дер-ваальсовских радиусов частиц, а $\mathcal{D} = \mathcal{D}_A + \mathcal{D}_B$ – коэффициент взаимной диффузии. Формула (I4.3) получается как выражение для стационарного потока частиц через сферу радиуса R. Коэффициент поступательной диффузии частиц сорта A определяется формулой Стокса-Эйнштейна

$$\mathcal{D}_A = \frac{kT}{6\pi\eta R_A} . \qquad (I4.4)$$

Поэтому характерной чертой закона тушения Штерна-Фольмера для жидкостей является обратная пропорциональность константы тушения вязкости

$$K_Q \sim \frac{1}{\eta} . \qquad (I4.5)$$

Формулу Штерна-Фольмера можно получить и методом кинетических уравнений. Процесс тушения посторонней примесью можно описать схемой

$$x + h\nu_0 \xrightarrow{I_0} x^*$$ возбуждение

$$x^* \xrightarrow{w_\lambda} x + h\nu_\lambda$$ люминесценция

$$x^* \xrightarrow{w_T} x$$ тепловое тушение

$$x^* + Q \xrightarrow{zw} x + Q$$ тушение посторонним тушителем

Баланс возбужденных частиц x^* опишется уравнением

$$\frac{dx^*}{dt} = I_0 x + w_\lambda x^* - w_T x^* - wzx^*Q.$$

В стационарных условиях производную нужно приравнять нулю, и тогда для стационарной концентрации возбуждений получим

$$x^* = \frac{I_0 x}{w_\lambda + w_T + wzQ}.$$

Учитывая определение квантового выхода $\varphi = \frac{w_\lambda x^*}{I_0 x}$, отсюда легко получаем формулу Штерна-Фольмера (14.1). Преимущество кинетического вывода заключается в том, что его можно обобщить, применяя к более сложным схемам тушения. Например, некоторые молекулы типа пирена обладают свойством образовывать в возбужденном состоянии ассоциаты (называемые эксимерами). В этом случае к четырем выписанным процессам нужно еще добавить следующие:

$$x^* + x \rightarrow xx^*$$ образование эксимера

$$xx^* \rightarrow x + x + h\nu_3$$ люминесценция эксимера

$$xx^* \rightarrow x + x$$ его дезактивация

$$xx^* \rightarrow x + x^*$$ и распад.

Выписывая соответствующие кинетические уравнения, не составляет труда определить квантовые выходы люминесценции мономерной и эксимерной молекулы как функцию концентрации x. Сравнение с опытом позволяет тогда определить скорости выписанных процессов.

Опыт показывает, что формула Штерна-Фольмера выполняется только при малых концентрациях тушителя (обычно при $N_Q < 0{,}1$ моль/л) и при малых вязкостях (при вязкостях обычных растворителей: $\eta \approx 1$ спз). При больших вязкостях нарушается закономерность $K_Q \sim \frac{1}{\eta}$, а при больших концентрациях тушителя нарушается пропорциональность $\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1 \sim N_Q$: тушение растет быстрее, чем требует формула Штерна-Фольмера. И наконец, иногда наблюдается тушение с константой, большей диффузионной $K_Q > K_{диф} = 4\pi R \mathcal{D} \tau_0$.

Это, как правило, имеет место в сильновязких средах (например, глицерине), но встречается иногда и в обычных растворителях (скажем, тушение акрифлавина иодистым калием в воде). Все эти отклонения показывают, что схема Штерна-Фольмера слишком упрощена и не отражает всей полноты явления тушения посторонней примесью.

Для объяснения отклонений от закона Штерна-Фольмера было предложено несколько схем, большинство из которых представляют сейчас лишь исторический интерес. Но мы рассмотрим одну из них, чтобы ввести некоторые термины, широко используемые до сих пор в литературе.

Вавилов и Франк (ныне Нобелевский лауреат) в 1931 году предположили, что сфера действия тушения при столкновениях больше кинетической сферы. Иными словами, считается, что тушение происходит на расстоянии R_α (радиус действия), которое больше суммы кинетических (ван-дер-ваальсовских) радиусов сталкивающихся частиц $R_\alpha > R_A + R_B$. Далее принимается, что как только молекула тушителя попадает в сферу действия объемом $\Omega = \frac{4}{3}\pi R_a^3$ вокруг люминесцирующей молекулы, та мгновенно тушится.

Процесс мгновенного тушения, не раскрывая его физический смысл, описал математически еще раньше Перрен. Выделим большой произвольный объем V, содержащий сферу действия с объемом Ω. Тогда вероятность попасть одной молекуле тушителя в сферу действия будет $\frac{\Omega}{V}$, а вероятность не попасть ни одной молекуле в сферу действия $(1 - \frac{\Omega}{V})^{N_Q V}$, где N_Q – число молекул тушителя в 1 см³. Учитывая, что объем V произволен, получаем для доли непотушенных молекул

$$\lim_{\substack{V \to \infty \\ N_Q = const}} \left(1 - \frac{\Omega}{V}\right)^{N_Q V} = e^{-\Omega N_Q} \qquad (14.6)$$

Если мгновенное тушение является единственным механизмом тушения, то его концентрационный закон, очевидно, описывается соотношением

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = e^{\Omega N_Q}, \qquad (14.7)$$

которое называется формулой Перрена (φ_0 – квантовый выход в отсутствие тушителя).

Возвращаемся снова к схеме Вавилова-Франка. Согласно (14.6), вероятность того, что в объеме сферы действия в начале возбуждения данной молекулы не было тушащих молекул, есть $e^{-\Omega N_Q}$. Значит в начальный момент возбуждения квантовый выход будет опреде-

ляться формулой Перрена (I4.7). В дальнейшем в течение жизни возбужденного состояния молекулы тушителя будут подходить к сфере действия за счет диффузии, и процесс тушения будет описываться формулой Штерна-Фольмера. Таким образом, в результате получаем

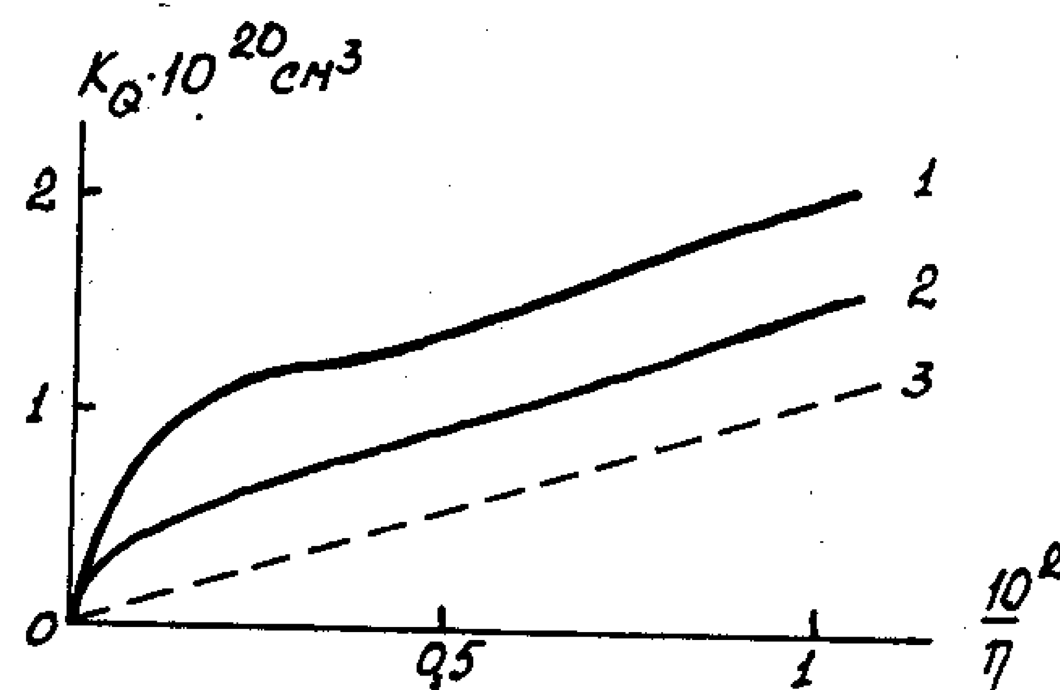
$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = e^{\Omega N_Q}(1+w\,4\pi R_a \mathcal{D}\tau_0 N_Q). \tag{I4.8}$$

(Просто в формулу Штерна-Фольмера вместо φ_0 нужно подставить $\varphi_0 e^{-\Omega N_Q}$ и заменить R на R_a). Формула (I4.8) формально объясняет отклонение от линейности при больших N_Q и возможность превышения константы тушения над диффузионной константой. Действительно, при слабом тушении из (I4.8) следует

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} \equiv 1+K_Q N_Q \approx 1+k_{диф} N_Q + \Omega N_Q. \tag{I4.9}$$

Однако для объяснения сильных отклонений K_Q от $k_{диф}$ приходится считать $\Omega N_Q \gtrsim 1$; тогда линейное разложение (I4.9) неверно, что противоречит экспериментальным данным, на которых основываются выводы Вавилова и Франка.

Но самой большой трудностью схемы Вавилова и Франка является то, что она не в состоянии объяснить сложную зависимость тушения от вязкости среды. В глицерине $(\eta > 10\ пз)$ k_Q превышает $k_{диф}$ в I00 раз! Как объяснить это поразительное отклонение? Можно было бы снова предположить, что микровязкость не совпадает с макровязкостью. Однако мы уже знаем, что формула Лёвшина-Перрена (I3.IC) выполняется при очень больших вязкостях. Это означает, что для вращательной диффузии макро- и микровязкость совпадают. Поэтому нет оснований считать, что это будет не так для поступательной диффузии, которая обеспечивает столкновение люминесцирующих молекул с тушителем. Более разумно предположить, что от вязкости зависит вероятность тушения при соударении w.



Зависимость константы тушения от вязкости. Родамин $Ж+KJ$. I-эксперимент; 2-теория Вавилова и Франка, $w=0{,}89$; 3-формула Штерна-Фольмера $(\Omega=0)$.

Но тогда для объяснения фактов нужно принять, что при больших вязкостях wR_a в сто раз больше, чем при малых. Это может быть только тогда, когда радиус действия R_a много больше кинетического радиуса. Тогда для глицерина при $w \approx 1$ получим $K_T >> K_{диф}$, а для растворителей с малыми вязкостями, считая $w \ll 1$ (и снова $R_a >> R_{кин}$), наблюдаемое соотношение $K_T < K_{диф}$. Но при таком объяснении мы сталкиваемся с трудностью физической интерпретации. Каков смысл того, что радиус действия во много раз превышает ван-дер-ваальсовский радиус молекулы? Это можно было бы понять, если бы дезактивация управлялась, скажем, диполь-дипольными взаимодействиями. Однако в таком случае не было бы мгновенного тушения, а скорость тушения плавно зависела бы от расстояния между частицами. И вообще, понятию мгновенного тушения в сфере действия трудно придать физический смысл. Термин мгновенного тушения был введен Перреном сугубо эмпирически, для формального описания опыта, в то время, когда детальное описание взаимодействия между молекулами отсутствовало. Сейчас, когда мы можем рассмотреть квантовомеханически все типы взаимодействия, выясняется, что мгновенному тушению невозможно придать физическое содержание. Поэтому этот термин исторически себя изжил.

С понятием мгновенного тушения связано разделение Вавиловым тушения на два типа. Тушением первого рода он назвал такое тушение, при котором уменьшается квантовый выход, но время жизни остается без изменения. Тушением второго рода является тушение, когда квантовый выход и время жизни уменьшаются пропорционально. Тушение второго рода - это обычное тушение, которое связано с дезактивацией возбужденного уровня энергии. Тогда, как мы знаем, всегда справедливо $\varphi = W_\Lambda \tau$, и значит

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = \frac{\tau_0}{\tau}. \tag{I4.I0}$$

Тушением первого рода является как раз мгновенное тушение, когда молекула оказывается загадочным образом потушенной, не добравшись еще до возбужденного состояния. В этом случае время жизни оказавшихся возбужденными молекул, конечно, не изменяется. Поэтому вместо (I4.I0) можно записать на основе формулы Перрена (I4.7):

$$\frac{\varphi_0}{\varphi} = e^{\Omega N_Q}\frac{\tau_0}{\tau}. \tag{I4.II}$$

Единственным реальным случаем тушения первого рода, видимо, является тушение при образовании ассоциатов (или при других физико-химических превращениях молекулы, например, ионизации или диссо-

циации). Если ассоциаты не люминесцируют, то квантовый выход уменьшается просто потому, что становится меньше неассоциированных молекул. Их время жизни остается, разумеется, прежним.

В дальнейшем мы не будем использовать термин "мгновенное тушение". В тех случаях, когда тушение зависит от расстояния между частицами, будут рассматриваться конкретные механизмы взаимодействия. Под тушением будет всегда пониматься тушение второго рода.

Итак, при тушении сокращается время жизни люминесценции. В соответствии с рассуждениями главы I3 это означает, что поляризация люминесценции при тушении должна расти. Подставляя τ из (I4.I0) в формулу Лёвшина-Перрена (I3.I0), получаем ее модификацию для случая тушения

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{kT}{v\eta} \tau_0 \frac{\varphi}{\varphi_0} . \qquad (I4.I2)$$

Эта формула очень хорошо подтверждается экспериментом: откладывая $\frac{1}{p}$ против $\frac{\varphi}{\varphi_0}$ при разных концентрациях тушителя, получают хорошие прямые.

§ I4.2. Диффузионная теория Свешникова

Правильный путь обобщения схемы Штерна-Фольмера был найден Свешниковым (I935 г.). Он использовал для описания столкновений люминесцирующей молекулы (которую мы впредь будем называть донором) с молекулами тушителя решение уравнения диффузии. Рассмотрим одну молекулу тушителя в системе координат, где она покоится, и налетающие на нее молекулы донора. До момента времени $t=0$, когда молекулы донора перешли в возбужденное состояние, концентрация доноров в пространстве была постоянной и равной $N_{\mathcal{D}}$. При сближении донора и тушителя до их ван-дер-ваальсовских радиусов происходит мгновенная гибель возбуждения, т.е. в непосредственной близости от тушителя концентрация доноров должна равняться нулю. Поэтому для нахождения текущей концентрации доноров $c(r,t)$ нужно решить уравнение диффузии

$$\frac{\partial rc}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 rc}{\partial r^2}$$

при начальном условии

$$c(0,r) = N_{\mathcal{D}} \quad \text{при} \quad r > R$$

и граничном условии

$$c(t,R) = 0 \quad \text{при} \quad t > 0.$$

Здесь R – сумма ван-дер-ваальсовских радиусов донора и тушителя, а $\mathcal{D}$ – относительный коэффициент диффузии. Стационарное решение уравнения диффузии при этих условиях гласит

$$c = N_{\mathcal{D}} \left(1 - \frac{R}{r}\right),$$

и из него получается известное выражение для полного стационарного потока доноров к молекуле тушителя:

$$I = 4\pi R^2 \mathcal{D} \left.\frac{\partial c}{\partial r}\right|_R = 4\pi N_{\mathcal{D}} R \mathcal{D} .$$

Однако в первый момент времени поток может значительно превышать это стационарное значение. На основе точного решения уравнения диффузии получаем

$$I = 4\pi \mathcal{D} R N_{\mathcal{D}} \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi \mathcal{D} t}}\right) . \qquad (I4.I3)$$

Вторым, нестационарным членом в скобке, как показал Свешников, при рассмотрении тушения флуоресценции пренебрегать нельзя. Действительно, за время жизни возбужденного состояния $t = \tau \approx 10^{-9}$ сек этот член даже для маловязких жидкостей будет сравним с первым

$$\frac{R}{\sqrt{\pi \mathcal{D} \tau}} = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{\pi \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-9}}} \simeq 0{,}3 .$$

Формула (I4.I3), полученная впервые Смолуховским в I9I7 г., позволяет записать закон распада возбужденного состояния люминесцирующих молекул в виде

$$\frac{dN_{\mathcal{D}}}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} N_{\mathcal{D}} - \omega 4\pi \mathcal{D} R N_{\mathcal{D}} \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi \mathcal{D} t}}\right) N_Q . \qquad (I4.I4)$$

Первый член описывает собственную дезактивацию донора в отсутствие тушителя. Фактор ω имеет смысл вероятности тушения при столкновении. Заметим, что формула Смолуховского (I4.I3) имеет недостаток: при $t=0$ она дает бесконечность. Поэтому уравнение (I4.I4) не может претендовать на правильное описание при очень малых временах.

Из (I4.I4) видно, что вероятность распада меняется со временем, и поэтому распад возбужденного состояния донора не подчиняется простому экспоненциальному закону $e^{-t/\tau}$. Интегрируя (I4.I4), получаем закон распада

$$N_{\mathcal{D}}(t)=N_{\mathcal{D}}(0)\exp\left\{-\int_0^t\left[\frac{1}{\tau}+\frac{w4\pi\mathcal{D}R^2N_Q}{\sqrt{\pi\mathcal{D}t}}\right]dt\right\}=$$

$$=N_{\mathcal{D}}(0)\exp\left\{-\frac{t}{\tau}-2q\sqrt{\frac{t}{\tau}}\right\}. \qquad (I4.I5)$$

Здесь

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_0}+w4\pi\mathcal{D}RN_Q,$$

$$q=w4\pi\mathcal{D}R^2N_Q\sqrt{\frac{\tau}{\pi\mathcal{D}}}. \qquad (I4.I6)$$

Зная закон распада (I4.I5), можно вычислить и другие измеряемые величины. Так, относительный квантовый выход люминесценции есть

$$\frac{\varphi}{\varphi_0}=\frac{\int_0^\infty N_{\mathcal{D}}(t)dt}{\int_0^\infty N^0_{\mathcal{D}}(t)dt}=\frac{\int_0^\infty N_{\mathcal{D}}(0)e^{-\frac{t}{\tau}-2q\sqrt{\frac{t}{\tau}}}dt}{\int_0^\infty N_{\mathcal{D}}(0)e^{-\frac{t}{\tau_0}}dt}.$$

Делая замену переменной $x=\frac{t}{\tau}$ и потом $s=\sqrt{x}+q$, находим

$$\frac{\varphi}{\varphi_0}=\frac{\tau}{\tau_0}\int_0^\infty e^{-x-2q\sqrt{x}}dx=\frac{\tau}{\tau_0}\int_0^\infty e^{-(\sqrt{x}+q)^2+q^2}dx=$$

$$=\frac{\tau}{\tau_0}\left(1-2qe^{q^2}\int_q^\infty e^{-s^2}ds\right).$$

Вводя обозначение

$$\mathcal{G}(q)=1-2qe^{q^2}\int_q^\infty e^{-s^2}ds=1-2qe^{q^2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\,\mathrm{erfc}\,q,$$

где $\mathrm{erfc}\,q=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_q^\infty e^{-s^2}ds$ – интеграл вероятности, и учитывая (I4.I6), окончательно получим

$$\frac{\varphi_0}{\varphi}=(1+w\tau_0 4\pi\mathcal{D}RN_Q)\mathcal{G}^{-1}(q). \qquad (I4.I7)$$

Эта формула Свешникова и является обобщением формулы Штерна-Фольмера (I4.I). Фактор $\mathcal{G}(q)$, отличающий (I4.I7) от формулы Штерна-Фольмера, является причиной нелинейной связи φ_0/φ с N_Q. Функция $\mathcal{G}^{-1}(q)$ монотонно растет с ростом N_Q. Поэтому тушение φ_0/φ возрастает с концентрацией тушителя сильнее, чем по закону Штерна-Фольмера.

Решающим доказательством теории Свешникова было бы экспериментальное наблюдение неэкспоненциальности распада. Однако до сих пор эти измерения не выполнены в основном из-за трудности осуществления источников света с временем импульса < 10^{-9} сек. Сейчас эта трудность уже не существует благодаря созданию импульсных пикосекундных (10^{-12} сек) лазеров. Тем не менее, имеются пока лишь косвенные доказательства неэкспоненциальности распада. Мы уже говорили, что фазовым флуорометром измеряется величина [I]

$$\tau_{\text{фл}}=\frac{1}{\omega}\,tg\,\varphi=\frac{1}{\omega}\,\frac{\int_0^\infty N(t)\sin\omega t\,dt}{\int_0^\infty N(t)\cos\omega t\,dt}.$$

При экспоненциальном законе распада $N(t)=N(0)e^{-t/\tau}$ при любой частоте модуляции ω справедливо $\tau_{\text{фл}}=\tau$. При неэкспоненциальном распаде это уже неверно, и флуорометрическое время будет зависеть от частоты модуляции ω. В частности, при $\omega\bar{\tau}\ll 1$ оно будет определяться некоторым средним временем распада $\bar{\tau}$:

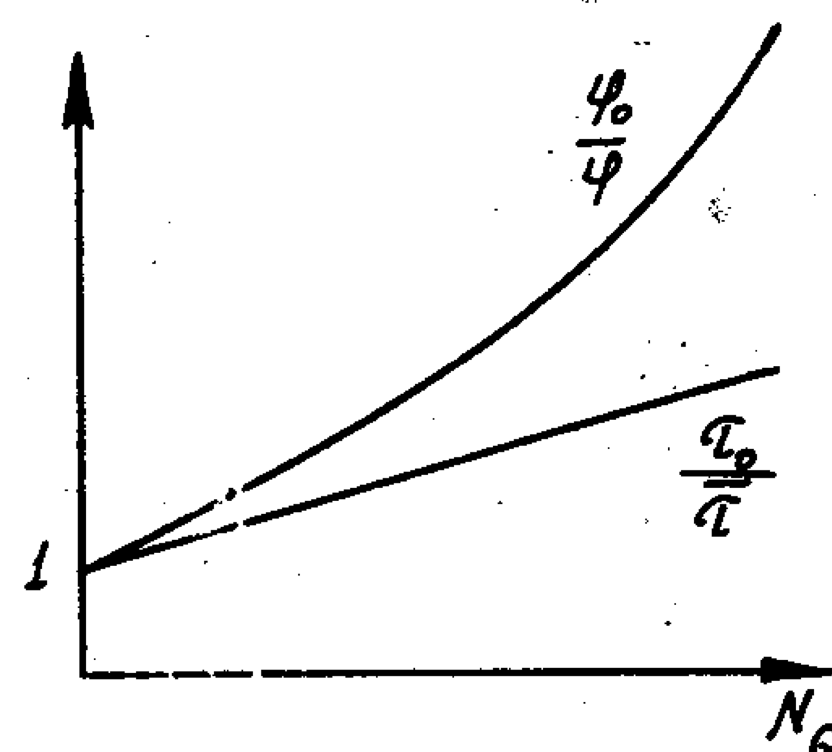
$$\tau_{\text{фл}}=\bar{\tau}=\frac{\int_0^\infty N(t)\,t\,dt}{\int_0^\infty N(t)\,dt}. \qquad (I4.I8)$$

Экспериментально зависимость $\tau_{\text{фл}}$ от частоты модуляции в присутствии тушителя действительно наблюдалась в очень вязких средах (глицерине).

Другая возможность проверки теории связана с тем, что флуорометрическое время $\tau_{\text{фл}}=\bar{\tau}$ не совпадает со временем τ, определяемым по Штерну-Фольмеру (I4.I6), и это различие зависит от концентрации тушителя. Подставляя в (I4.I8) закон распада (I4.I5), находим

$$\frac{\bar{\tau}}{\tau_0}=\frac{\varphi}{\varphi_0}\left[1+q^2-\frac{\mathcal{G}^{-1}(q)-1}{2}\right]\mathcal{G}^{-1}(q). \qquad (I4.I8a)$$

Пропорциональность квантового выхода и времени жизни теперь отсутствует. Согласно (I4.I8a) квантовый выход изменяется сильнее при росте концентрации тушителя, чем среднее время жизни. Это предсказание соответствует опыту, который находится также в хорошем количественном согласии с формулой (I4.I8a).



Посмотрим теперь, как теория Свешникова выходит из затруднений, обсуждавшихся в § 14.1. Их было два: превышение экспериментальной константы тушения K_Q над диффузионной константой $K_{\mathcal{D}}\tau_0 = 4\pi R\mathcal{D}\tau_0$ и непонятная зависимость от вязкости. Константу тушения K_Q определяют из опыта, экстраполируя концентрацию тушителя N_Q к нулю, т.е. по определению

$$K_Q = \lim_{N_Q \to 0} \frac{\frac{\varphi_0}{\varphi} - 1}{N_Q} \qquad (14.19)$$

При малых N_Q все формулы теории упрощаются. Пользуясь разложением $\mathcal{F}(q) \approx 1 - \sqrt{\pi}\, q + 2q^2 \ldots$, из (14.17) и (14.19) получаем

$$K_Q = w 4\pi R\mathcal{D}\tau_0 \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\mathcal{D}\tau_0}}\right). \qquad (14.19а)$$

Всё отличие от формулы Штерна-Фольмера – в скобке. При больших вязкостях диффузия не является стационарной на всем протяжении распада возбужденного состояния. При этом второй член в скобке превалирует, и константа тушения оказывается много больше диффузионной. Например, для вязкости 10 $\eta_{\jmath}$, $R = 5\cdot10^{-8}$см, $\tau_0 = 10^{-9}$сек получается $R/\sqrt{\mathcal{D}\tau_0} = 24$. Таким образом, сверхдиффузионные константы тушения при больших вязкостях являются правилом в теории Свешникова. Зависимость от вязкости благодаря нестационарному члену тоже получается иной, чем в схеме Штерна-Фольмера. Однако прежде чем заниматься сравнением с опытом, нужно теорию Свешникова усовершенствовать.

Мы уже говорили, что при малых временах формула Смолуховского (14.13), на которой основана теория Свешникова, дает неразумный результат. Это несовершенство проистекает вследствие того, что скорость тушения при соприкосновении донора и тушителя принимается бесконечной. На самом деле скорость тушения, как и любой реакции, конечна, и ее значение K_p должно фигурировать в теории. Если молекулы донора и тушителя находятся в соприкосновении, то имеются две возможности: либо они разойдутся с диффузионной скоростью $K_{\mathcal{D}}$, либо прореагируют (потушится донор) со

скоростью K_p. Эффективность тушения есть относительный вес канала реакции, и поэтому

$$w = \frac{K_p}{K_p + K_{\mathcal{D}}}. \qquad (14.20)$$

Однако к этому уточнению значения эффективности тушения не сводятся исправления, которые необходимо внести в теорию Свешникова. Действительно, если скорость диффузии значительно превосходит скорость реакции $(K_{\mathcal{D}} \gg K_p)$, то лимитирующей стадией процесса тушения является канал реакции, и поэтому константа тушения должна выражаться формулой $K_Q = K_p\tau_0$. Однако если подставить (14.20) в (14.19а), то в этом предельном случае получается другое выражение:

$$K_Q(K_{\mathcal{D}} \gg K_p) = K_p\tau_0\left(1 + \frac{R}{\sqrt{\mathcal{D}\tau_0}}\right).$$

Этот неправильный результат проистекает из-за того, что эффективность w в теории Свешникова введена интуитивно, без строгого обоснования.

Строгая постановка задачи должна снова формулироваться на основе уравнения диффузии. Однако при конечной скорости реакции K_p граничное условие, требующее равенства нулю концентрации доноров в момент столкновения с тушителем ($c(t,R) = 0$), становится неверным. Его нужно заменить условием, что полный поток доноров через поверхность тушителя $(r = R)$ целиком определяется скоростью реакции:

$$I = 4\pi R^2 \mathcal{D} \frac{\partial c}{\partial r}\Big|_R = 4\pi R^2 v N_{\mathcal{D}} = K_p N_{\mathcal{D}}.$$

Здесь v – линейная скорость подхода донора к тушителю, а K_p – константа скорости реакции в смысле химической кинетики (константа скорости реакции второго порядка, имеющая размерность см^3/сек). Такую постановку задачи Свешников дал в своей последней, предсмертной работе (1963 г.), но не развил ее до формул, которые можно было бы легко сравнивать с экспериментом. Ниже мы попытаемся восполнить этот пробел.

Решение уравнения диффузии при новом граничном условии дает следующее выражение для потока доноров через сферу радиуса R

$$I = \frac{N_{\mathcal{D}} K_{\mathcal{D}}}{1 + K_{\mathcal{D}}/K_p}\left(1 + \frac{K_p}{K_{\mathcal{D}}} e^{x^2} \operatorname{erfc} x\right)$$

или, используя в качестве определения для w формулу (I4.20):

$$I = w N_{\mathcal{D}} K_{\mathcal{D}} \left(1+\frac{K_p}{K_{\mathcal{D}}} e^{x^2}\,\mathrm{erfc}\,x\right). \qquad (I4.I3а)$$

Здесь $K_{\mathcal{D}} = 4\pi R \mathcal{D}$ - диффузионная константа и

$$x = \frac{\sqrt{\mathcal{D}t}}{R}\left(1+\frac{K_p}{K_{\mathcal{D}}}\right).$$

Сразу же видно, что новое решение (I4.I3а) свободно от недостатка решения Смолуховского: при $t=0$ оно дает конечную величину $I = K_p N_{\mathcal{D}}$. Далее, при $x \gg 1$, когда справедливо асимптотическое разложение

$$e^{x^2}\,\mathrm{erfc}\,x = \frac{1}{\sqrt{\pi}\,x}\left(1-\frac{1}{2x^2}+\dots\right),$$

из (I4.I3а) получаем

$$I = w\, 4\pi \mathcal{D} R N_{\mathcal{D}} \left(1+\frac{wR}{\sqrt{\pi \mathcal{D} t}}\right), \qquad (I4.I3б)$$

т.е. решение Смолуховского (I4.I3), но с заменой R на wR. Тем самым устанавливается некорректность введения эффективности w в старой теории Свешникова: w нужно вставлять множителем не только перед всем потоком, но также и перед нестационарным членом.

Закон распада донора, соответствующий потоку (I4.I3а), а тем более выражение для квантового выхода, получаются слишком сложными и не выражаются через известные специальные функции. Тем не менее оказывается возможным получить простое выражение для константы тушения благодаря предельному переходу $N_Q \to 0$ в определении (I4.I9). После соответствующих выкладок получаем

$$K_Q = \lim_{N_Q \to 0} \frac{\frac{\varphi_0}{\varphi}-1}{N_Q} = w K_{\mathcal{D}} \tau_0 \left(1+\frac{w}{\frac{\sqrt{\mathcal{D}\tau_0}}{R}+1-w}\right) = \qquad (I4.I9б)$$

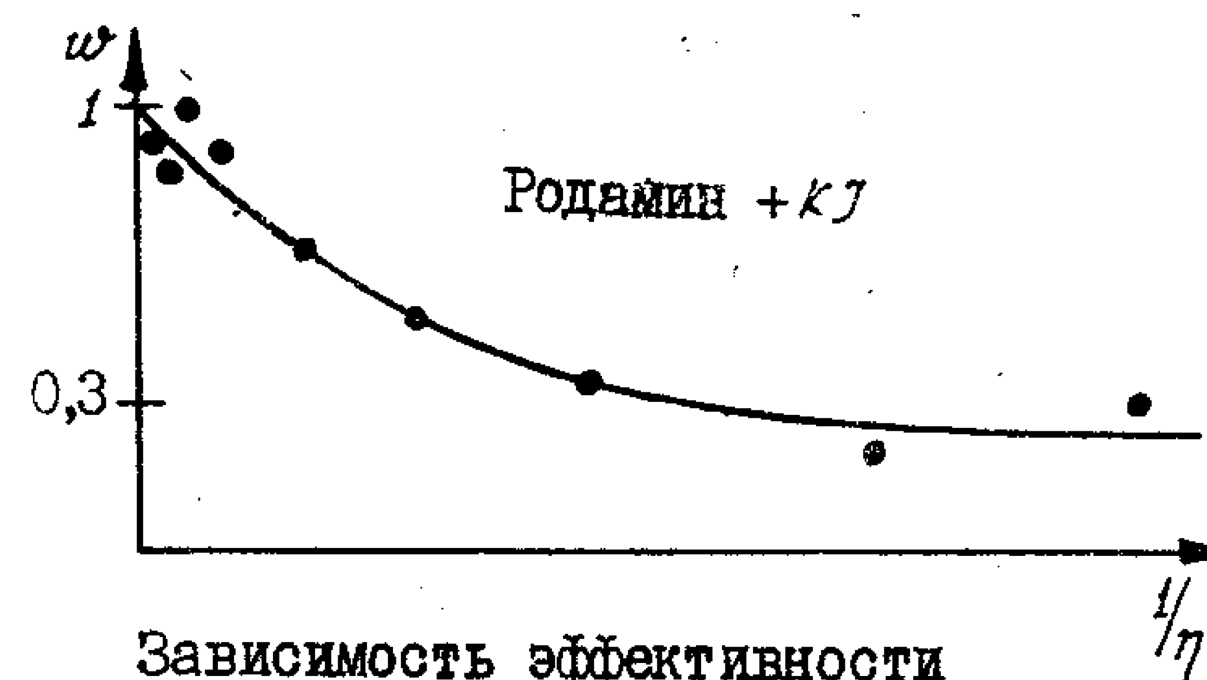
$$= w\, 4\pi \mathcal{D} R \tau_0 \frac{\frac{\sqrt{\mathcal{D}\tau_0}}{R}+1}{\frac{\sqrt{\mathcal{D}\tau_0}}{R}+1-w}.$$

Эта формула замещает формулу (I4.I9а) в старой теории Свешникова. При $K_{\mathcal{D}} \gg K_p$, когда $w \approx \frac{K_p}{K_{\mathcal{D}}} \ll 1$, она, как и должно быть, дает $K_Q = K_p \tau_0$. Таким образом, в окончательном выражении (I4.I9б) сохранено основное достижение теории Свешникова: учет нестационар-

ности диффузии, но устранены ее недостатки: неправильное описание кинетики распада вблизи $t=0$ и интуитивное введение эффективности w. Основная ценность формулы (I4.I9б) заключается в том, что она позволяет на основе определенных из опыта констант тушения вычислить величину эффективности тушения:

$$w = \frac{K_Q\left(\frac{\sqrt{\mathcal{D}\tau_0}}{R}+1\right)}{K_Q + K_{\mathcal{D}}\tau_0\left(\frac{\sqrt{\mathcal{D}\tau_0}}{R}+1\right)}. \qquad (I4.2I)$$

Обработанные по этой формуле экспериментальные данные Вавилова и Франка по тушению родамина иодистым калием показаны на рисунке. Оказывается, что вся сложная зависимость от вязкости константы тушения, которая была необъяснима в теории Вавилова и Франка, сводится к слабой зависимости от вязкости w. При этом стремление эффективности к единице при больших вязкостях находится в полном согласии с определением (I4.20). Ведь при $\eta \to 0$ будет $\mathcal{D} \to 0$, $K_{\mathcal{D}} \to 0$ и значит по (I4.20) $w \to 1$.

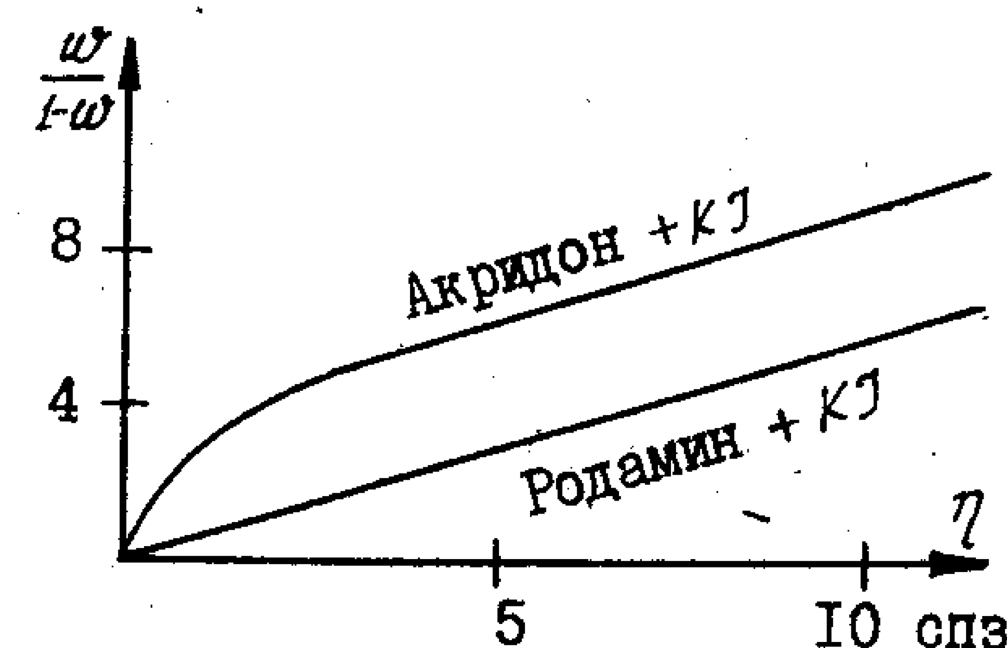


Зависимость эффективности тушения от вязкости по экспериментальным данным Вавилова и Франка

Детальный анализ зависимости w от вязкости позволяет извлекать нетривиальную информацию. Из (I4.20) следует

$$\frac{w}{1-w} = \frac{K_p}{K_{\mathcal{D}}} = const\; K_p \eta. \qquad (I4.22)$$

Откладывая величину $w/(1-w)$ против η, мы из тангенса наклона можем извлечь значение константы реакции K_p. Однако не для всех систем в этих координатах получаются прямые, т.е. K_p может зависеть от вязкости. Этот вывод из опытных данных нелегко объяснить. Он требует рассмотрения детальных механизмов



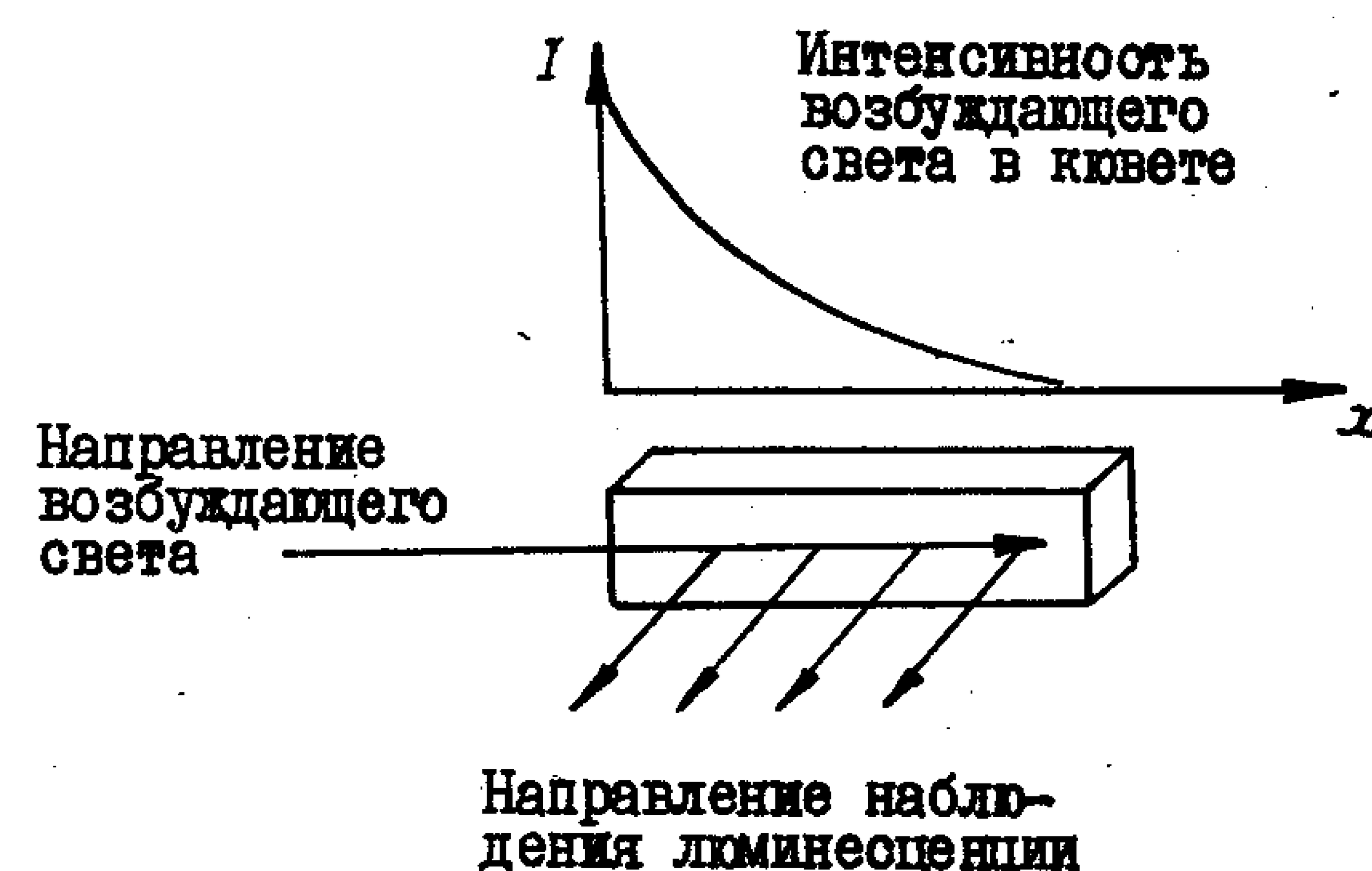
молекулярных столкновений в жидкости, что выходит за рамки нашего обсуждения. Мы здесь ограничимся лишь констатацией, что из довольно простых по технике экспериментов по тушению люминесценции можно извлекать глубокую информацию о молекулярных соударениях.

Говоря о тушении люминесценции, мы до сих пор подразумевали, что речь идет о флуоресценции. Тушение фосфоресценции в жидком состоянии практически изучать очень трудно, ибо ничтожные концентрации тушителя нацело ее тушат. Это следует из того, что константа тушения (при малых вязкостях) $K_Q = w 4\pi R D \tau_0$ пропорциональна времени жизни люминесцирующего состояния. Поэтому она для фосфоресценции на много порядков превышает константу для флуоресценции. Ничтожных количеств тушащих примесей, которые всегда имеются в растворе, бывает достаточно, чтобы фосфоресценция полностью подавлялась. Из всех тушащих примесей наибольшее значение имеет растворенный кислород. Поэтому наблюдать фосфоресценцию в жидкости при комнатной температуре можно только в обескислороженном растворе. Именно таким путем удалось зарегистрировать замедленную флуоресценцию красителя эозина, причем ее время жизни было порядка миллисекунды при комнатной температуре. Интересно, что если исследовать интенсивность фосфоресценции таких обескислороженных растворов при разной вязкости, то наблюдается штерн-фольмеровская зависимость $\frac{I_0}{I} - 1 \sim \frac{1}{\eta}$. Это означает, что в растворе имеется какой-то иной тушитель, отличный от кислорода.

§ 14.3. Концентрационное тушение

Экспериментально установлено, что большинство веществ, способных люминесцировать в разбавленных растворах, теряют эту способность при увеличении концентрации. В частности, жидкий бензол не люминесцирует, и для того, чтобы он светился, его нужно разбавить в каком-либо растворителе до концентрации $\sim 10^{-3}$ моль/л. Это явление носит название концентрационного тушения.

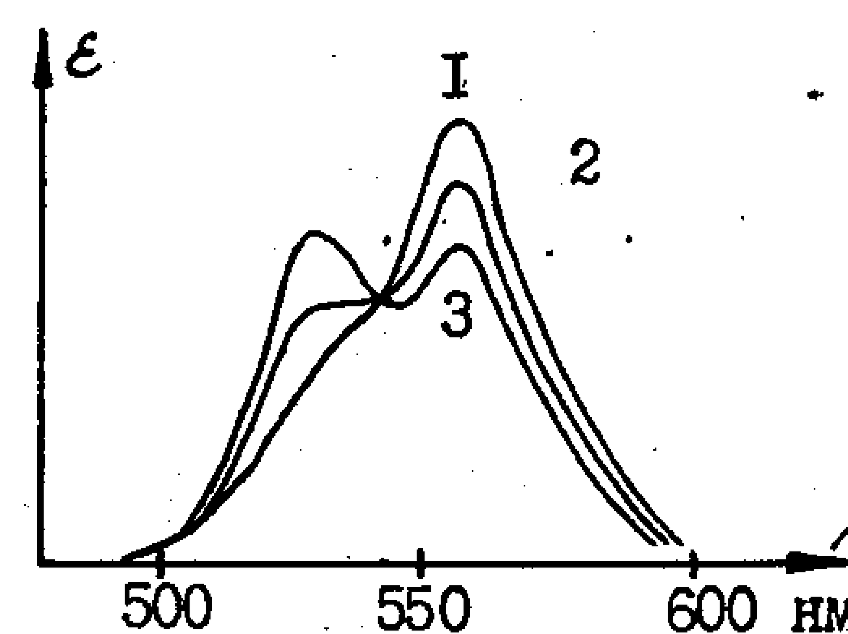
Причины концентрационного тушения могут быть весьма различными. Прежде всего нужно упомянуть о причинах, являющихся следствием схемы эксперимента. При больших концентрациях вещества возбуждающий свет будет сильно поглощаться вдоль кюветы, так что молекулы, находящиеся дальше по лучу, будут возбуждаться в меньшем числе. Поэтому общий поток свечения ослабевает, что приводит к кажущемуся уменьшению выхода люминесценции. Такое экранирующее



действие раствора легко учесть расчетом (см. задачу №2 к главе 13) или устранить уменьшением толщины кюветы.

Нас здесь больше интересуют, конечно, физические, а не аппаратурные причины. Одной из них может быть диффузионное самотушение, когда тушителем являются сами люминесцирующие молекулы, и тушение происходит по механизму, описанному в предыдущем параграфе. Такой случай концентрационного тушения распознается по зависимости тушения от вязкости $K_Q \sim \frac{1}{\eta}$ (при малых вязкостях). Диффузионным самотушением можно, в частности, объяснить концентрационное тушение молекул бензола.

Более распространен случай, когда за концентрационное тушение ответственны ассоциаты. Молекулы многих красителей склонны слипаться своими плоскими ароматическими системами, образуя димеры и высшие ассоциаты. Люминесценция таких ассоциатов либо очень слаба (из-за малой жесткости комплекса), либо находится на другой длине волны, чем люминесценция мономерной молекулы. При увеличении концентрации красителя доля ассоциатов увеличивается, и свечение мономерных молекул ослабляется. Характерным признаком этого типа концентрационного тушения является изменение с концентрацией спектра электронного поглощения, происходящее в результате того, что спектры мономерной и ассоциированной молекулы отличаются. Эти отличия наиболее сильны в самой длинно-волновой полосе, обязанной возбуждению π-системы. На рисунке в качестве примера показаны концентрационные изменения в спектре поглощения Родамина 3Б.



Изменение с концентрацией спектра поглощения родамина 3Б в воде: 1-5·10⁻⁴, 2-10⁻³, 3-5·10⁻³ моль/л.

Формула Родамина 3Б

$$\left[(C_2H_5)_2N\text{–[xanthene]}=N(C_2H_5)_2 ;\ C_6H_4COOC_2H_5 \right]^+ Cl^-$$

Обращает на себя внимание, что все спектры пересекаются в одной точке при λ = 540 нм, которая называется изобестической. Наличие такой точки является признаком того, что равновесие происходит только между мономерами и димерами. Действительно, оптическая плотность на любой длине волны записывается, как

$$D(\lambda) = d\,[\varepsilon_M(\lambda)C_M + 2\varepsilon_D(\lambda)C_D]\,,$$

где ε_M и C_M – экстинкция и концентрация мономеров, $2\varepsilon_D$ и C_D – то же для димеров (экстинкция рассчитывается на мономерную единицу). Учитывая закон сохранения частиц

$$C_M + 2C_D = C_M^\circ$$

(C_M° – полная концентрация молекул красителя), получаем

$$D(\lambda) = d\,[\varepsilon_M C_M^\circ + 2(\varepsilon_D - \varepsilon_M)C_D]\,.$$

На длине волны λ_u, где экстинкции мономера и димера совпадают: $\varepsilon_D(\lambda_u) = \varepsilon_M(\lambda_u)$, поглощение не зависит от того, какова доля димеров. Это и есть изобестическая точка. Если в равновесии участвуют и более высокие ассоциаты, то эти соображения не проходят, и изобестической точки, вообще говоря, не будет.

Нельзя не отметить любопытную причину ассоциации молекул Родамина 3Б и некоторых других соединений. Обычно эту причину видят в водородных связях. Однако у Родамина 3Б нет донорных групп, и его две молекулы не могут образовать между собой водородную связь. Кроме того, ассоциация Родамина 3Б происходит только в воде, в спирте и других растворителях она отсутствует. Эта исключительная роль воды позволяет видеть причину ассоциации в так называемых гидрофобных взаимодействиях. Под гидрофобным взаимодействием понимается стремление неполярных групп притягиваться друг к другу в водном окружении. Точнее, нужно говорить не о притяжении неполярных групп, а об их выталкивании из водного окружения. Не входя в детали, механизм этого выталкивания можно представить следующим образом. Сейчас твердо установлено, что неполярные группы, попадая в воду, приводят к ее структурированию, т.е. к упрочнению Н-связей воды и увеличению ее упорядоченности. Поэтому энтропия растворения неполярной частицы в воде большая и отрицательная, в результате чего растворение оказывается термодинамически невыгодным. По этой причине неполярные молекулы и не растворяются в воде. Если же растворимость молекул, содержащих неполярные группы (π-системы в случае Родамина Б), велика благодаря наличию в молекуле полярных групп, то неполярные группы стремятся объединиться, чтобы площадь их соприкосновения с водой уменьшилась, и структурирующее действие свелось к минимуму. Отсюда видно, что гидрофобные взаимодействия контролируются энтропией, и по этому признаку их можно отличить в эксперименте. Действительно, доказано, что при ассоциации Родамина 3Б энтропия системы увеличивается [2]. Это является доказательством гидрофобности ассоциации. (Ассоциация через Н-связи приводит к уменьшению энтропии из-за вымораживания поступательных степеней свободы в комплексе).

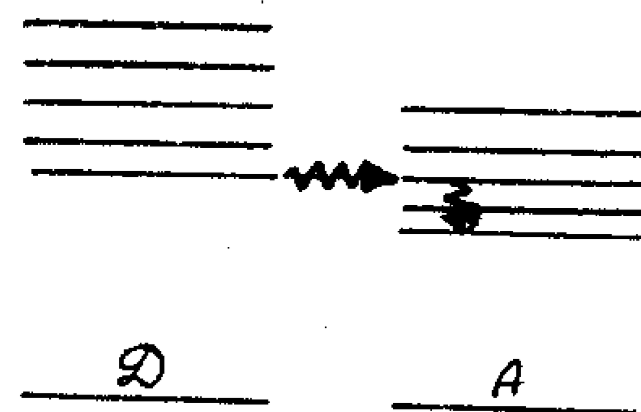
Наконец, имеется третий механизм концентрационного тушения. Эксперимент показывает, что наблюдаются случаи, когда тушение не зависит от вязкости (значит, это не диффузионное тушение) и не сопровождается изменениями спектра поглощения (значит, нет образования ассоциатов). Характерным признаком этого вида тушения является уменьшение поляризации люминесценции (концентрационная деполяризация) при концентрациях, еще меньших тех, когда уменьшается квантовый выход. Причиной этого вида концентрационного тушения является резонансная миграция энергии возбуждения от молекулы к молекуле. Как мы знаем (§ 6.1), для одинаковых молекул, чьи энергетические уровни находятся в резонансе, достаточно уже слабого взаимодействия, чтобы они оказались сильно связанными. Оказывается, что диполь-дипольные взаимодействия даже на расстояниях, превышающих в несколько раз ван-дер-ваальсовские радиусы молекул, приводят к такой связи, что возбуждение переходит от одной молекулы к другой за время, меньшее времени дезактивации. В результате возбуждение мигрирует по

Изменение параметров люминесценции при концентрационном тушении за счет резонансной миграции.

молекулам даже когда они не сталкиваются. Если в процессе такой резонансной передачи с некоторой вероятностью происходит дезактивация, то будет наблюдаться тушение. Уменьшение поляризации происходит потому, что в процессе миграции излучающая молекула будет ориентирована по-другому, чем поглотившая квант возбуждающего света. Это эквивалентно повороту молекулы в процессе излучения, что, как мы знаем (§ 13.2), приводит к деполяризации люминесценции. Заметим, что непараллельное изменение квантового выхода и времени жизни при резонансной миграции прямо указывает на неэкспоненциальный характер закона распада.

Изменение ориентации молекулы в процессе миграции возбуждения

Квазирезонансная передача энергии возможна также и между неодинаковыми молекулами, если колебательные уровни возбужденных электронных состояний перекрываются. Молекула, отдающая энергию, называется донором (Д), а принимающая - акцептором (А). Энергия возбуждения быстро деградирует с возбужденного колебательного терма акцептора в результате внутренней конверсии и поэтому не может передаваться резонансно обратно к донору. Таким образом, энергия безвозвратно уходит с донора, и каждый акт резонансной передачи приводит к уменьшению квантового выхода его люминесценции.



Резонансная передача энергии между неодинаковыми молекулами

§ 14.4. Теория резонансной миграции Фёрстера

Рассмотрим процесс резонансной передачи энергии между двумя молекулами, находящимися на расстоянии R друг от друга. Для общности будем считать молекулы неэквивалентными. Процесс передачи энергии состоит в одновременном переходе донора с уровня E_i^D на E_f^D и акцептора с уровня E_i^A на уровень E_f^A. Вероятность такого процесса, согласно правилам квантовой механики (см. Блохинцев, § 84; Шифф, § 29), определяется формулой

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{if}|^2 \rho(E_i - E_f) . \qquad (14.23)$$

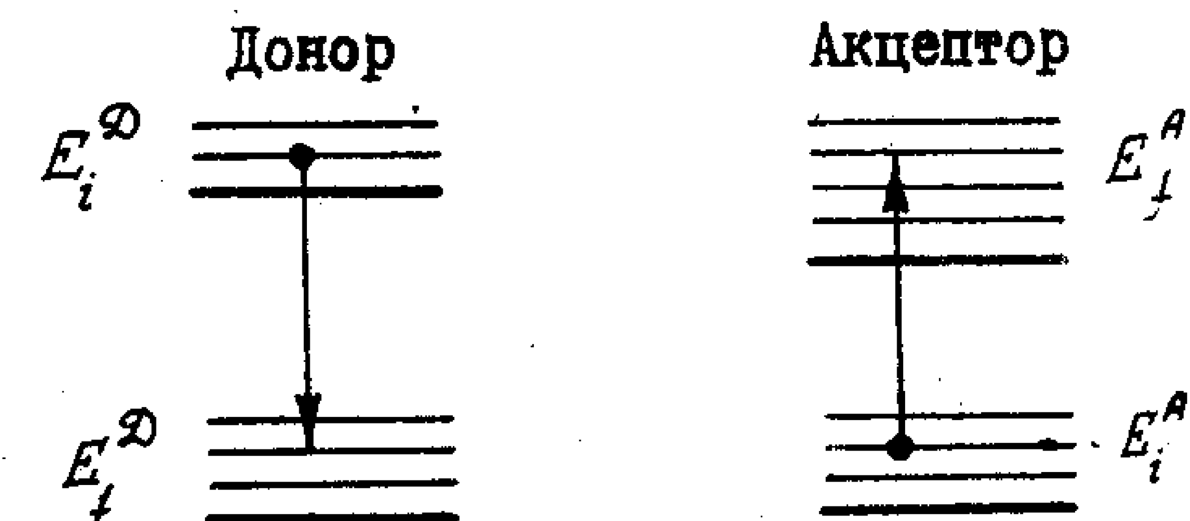


Схема резонансной передачи энергии

Здесь H_{if} - матричный элемент взаимодействия $\hat H(\vec r_D, \vec r_A)$, обеспечивающего переходы

$$H_{if} = \iint d\vec r_D \, d\vec r_A \, \tilde\psi_i^D \tilde\psi_i^A \hat H(\vec r_D, \vec r_A) \, \psi_f^D \psi_f^A . \qquad (14.24)$$

Функция $\rho(E)$ учитывает конечную "ширину уровней", т.е. представляет собой форму линии поглощения отдельных подуровней. Поскольку мы будем далее проводить усреднение по всем уровням системы, эту функцию можно считать бесконечно узкой по отношению к ширине всего спектра

$$\rho(E_i - E_f) \approx \delta(E_i - E_f) = \delta(E_i^D + E_i^A - E_f^D - E_f^A) .$$

Функция ρ имеет размерность обратной энергии в силу условия нормировки $\int \rho(E)\, dE = 1$.

Полная вероятность перехода W сложится из вероятностей переходов между всевозможными уровнями донора и акцептора. Поэтому

$$W = \iiiint W_{if} \, \varphi_i^D \varphi_i^A \varphi_f^D \varphi_f^A \, dE_i^D dE_i^A dE_f^D dE_f^A , \qquad (14.25)$$

где φ_i и φ_f - функции распределения уровней энергии в начальном и конечном состояниях донора или акцептора ($\varphi(E)\,dE$ дает число уровней в интервале энергии dE).

Рассмотрим случай, когда перенос энергии происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия

$$\hat H(\vec r_D, \vec r_A) = \frac{1}{\varepsilon R^3} \left[\vec{M}_D \vec{M}_A - \frac{3(\vec{M}_D \vec{R})(\vec{M}_A \vec{R})}{R^2} \right] \qquad (14.26)$$

(ε - диэлектрическая постоянная среды, R - расстояние между молекулами донора и акцептора). Подставим это в (14.24) и усредним по углам, считая ориентации донорной и акцепторной молекул равновероятными. Тогда с учетом (14.23) получим

$$W_{if} = \frac{4\pi^{6}}{3\hbar\varepsilon^2 R}, \left|\vec{\mathcal{M}}_{if}(\mathcal{D})\right|^2 \left|\vec{\mathcal{M}}_{if}(A)\right|^2 \delta(E_i^{\mathcal{D}} - E_f^{\mathcal{D}} + E_i^{A} - E_f^{A}).$$

Это выражение позволяет записать (I4.25) в виде

$$W = \frac{4\pi}{3\hbar\varepsilon^2 R^6}\int dE \left\{\iiint |\vec{\mathcal{M}}_{if}(\mathcal{D})|^2 \delta(E_i^{\mathcal{D}} - E_f^{\mathcal{D}} - E)\varphi_i^{\mathcal{D}}\varphi_f^{\mathcal{D}} dE_i^{\mathcal{D}} dE_f^{\mathcal{D}}\right\} \times$$

$$\times\left\{\iiint |\vec{\mathcal{M}}_{if}(A)|^2 \delta(E_i^{A} - E_f^{A} - E)\varphi_i^{A}\varphi_f^{A} dE_i^{A} dE_f^{A}\right\}. \qquad (I4.27)$$

Введение промежуточного интеграла по dE позволяет разделить переменные донора и акцептора. Входящие в формулу интегралы выражаются через спектр люминесценции донора и спектр поглощения акцептора.

Действительно, коэффициент Эйнштейна для спонтанного испускания с данной пары i и f уровней донора есть (Блохинцев, § 88; Ельяшевич, §§ 4,5)

$$A_{if}(E) = \frac{4E^3}{3\hbar^4 c^3} |\vec{\mathcal{M}}_{if}(\mathcal{D})|^2 f(E_i^{\mathcal{D}} - E_f^{\mathcal{D}} - E),$$

где функция $f(E)$ описывает форму линии испускания на данной паре уровней. Поэтому вероятность испускания фотона с энергией E со всех подуровней возбужденного электронного состояния донора будет

$$A(E) = \frac{4E^3}{3\hbar^4 c^3}\iint |\vec{\mathcal{M}}_{if}(\mathcal{D})|^2 \delta(E_i^{\mathcal{D}} - E_f^{\mathcal{D}} - E)\varphi_i^{\mathcal{D}}\varphi_f^{\mathcal{D}} dE_i^{\mathcal{D}} dE_f^{\mathcal{D}}. \qquad (I4.28)$$

Здесь мы снова считаем функцию f бесконечно узкой по сравнению со всем спектром люминесценции. Чтобы перейти к наблюдаемой интенсивности люминесценции донора $I_{\Lambda}^{\mathcal{D}}(E)$ нужно учесть, что молекулы донора находятся в среде с показателем преломления n. Влияние показателя преломления проявляется в двух обстоятельствах. Во-первых, вместо c нужно вставить $c' = \frac{c}{n}$ – скорость света в среде. Это следует из того, что плотность числа свободных собственных колебаний электромагнитного поля, которая определяет спонтанное испускание, выражается в среде формулой $\frac{8\pi\nu^2}{c'^3}d\nu$ (см. Шпольский, § 86). Во-вторых, нужно сделать поправку на отличие эффективного поля возбуждающего света $\mathcal{E}_i$, действующего на данную молекулу, от среднего поля в среде $\mathcal{E}$ (см. § 9.I). Поэтому

$$I_{\Lambda}^{\mathcal{D}}(E) = A(E)\, n^3 \left(\frac{\mathcal{E}_i}{\mathcal{E}}\right)^2. \qquad (I4.29)$$

С другой стороны, можно записать

$$I_{\Lambda}^{\mathcal{D}}(E) = k_{\mathcal{D}^*\to\mathcal{D}}\, f_{\mathcal{D}}(E), \qquad (I4.30)$$

где $k_{\mathcal{D}^*\to\mathcal{D}}$ – полная вероятность высвечивания донора, равная обратному времени жизни при отсутствии теплового тушения (когда $\varphi = 1$): $k_{\mathcal{D}^*\to\mathcal{D}} = \frac{1}{\tau_{\mathcal{D}}^{e}}$, а $f_{\mathcal{D}}(E)$ – нормированный к единичной площади контур спектра люминесценции донора: $\int_{-\infty}^{\infty} f_{\mathcal{D}}(E)dE = 1$.

Из (I4.28) - (I4.30) получаем

$$\iint |\vec{\mathcal{M}}_{if}(\mathcal{D})|^2 \delta(E_i^{\mathcal{D}} - E_f^{\mathcal{D}} - E)\varphi_i^{\mathcal{D}}\varphi_f^{\mathcal{D}} dE_i^{\mathcal{D}} dE_f^{\mathcal{D}} = \frac{3\hbar^4 c^3}{4E^3 n^3}\left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_i}\right)^2 k_{\mathcal{D}^*\to\mathcal{D}}\, f_{\mathcal{D}}(E). \qquad (I4.3I)$$

Аналогично, коэффициент Эйнштейна для поглощения данной парой уровней есть

$$B_{if}(E) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2} |\vec{\mathcal{M}}_{if}(A)|^2 \varepsilon(E_i^{A} - E_f^{A} - E),$$

где $\varepsilon(E)$ – форма линии поглощения данного перехода. Вероятность поглощения фотона энергии E со всех подуровней основного электронного состояния акцептора будет

$$B(E) = \frac{4\pi^2}{3\hbar^2}\iint |\vec{\mathcal{M}}_{if}(A)|^2 \delta(E_i^{A} - E_f^{A} - E)\varphi_i^{A}\varphi_f^{A} dE_i^{A} dE_f^{A}.$$

Наблюдаемый коэффициент экстинкции $\varepsilon_A(E) = k_A / N$, согласно (2.32), связан с этой величиной соотношением

$$\varepsilon_A(E) = \frac{n}{c} E B(E) \left(\frac{\mathcal{E}_i}{\mathcal{E}}\right)^2,$$

где мы еще учли эффект внутреннего поля. Поэтому

$$\iint |\vec{\mathcal{M}}_{if}(A)|^2 \delta(E_i^{A} - E_f^{A} - E)\varphi_i^{A}\varphi_f^{A} dE_i^{A} dE_f^{A} = \frac{3\hbar^2 c}{4\pi^2 n E}\left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_i}\right)^2 \varepsilon_A(E). \qquad (I4.32)$$

Подставляя (I4.3I) и (I4.32) в (I4.27), получаем окончательную формулу для вероятности переноса энергии возбуждения от молекулы донора к молекуле акцептора

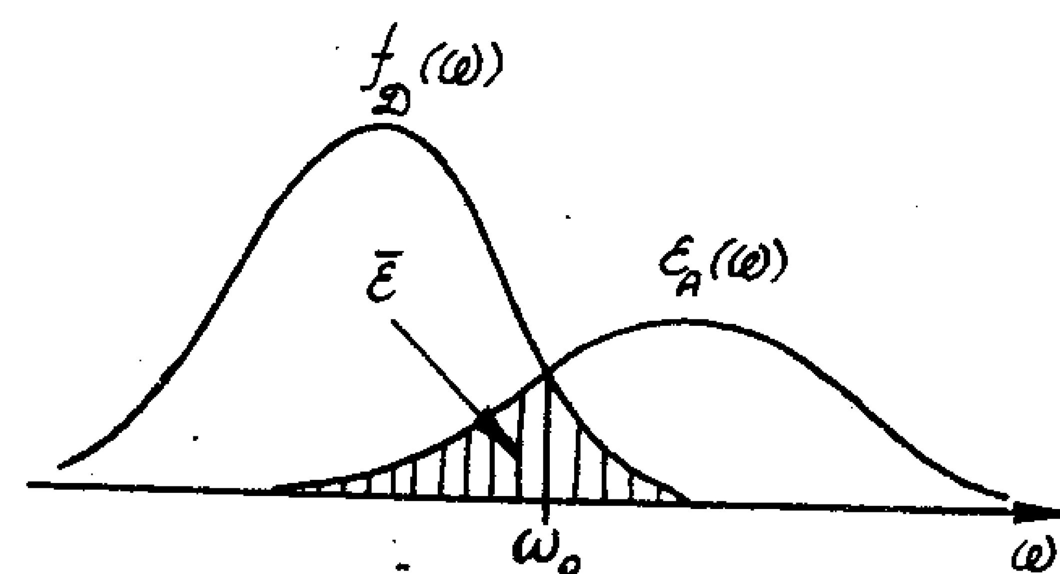
$$W=\frac{3\hbar^5c^4}{4\pi n^4R^6}\left(\frac{\mathscr{E}}{\sqrt{\varepsilon}\,\mathscr{E}_i}\right)^4 k_{\mathscr{D}^*\to\mathscr{D}}\int\frac{f_{\mathscr{D}}(E)\varepsilon_A(E)}{E^4}\,dE'. \qquad (14.33)$$

Практически более удобно выразить интеграл через частоты. Функции распределения по энергиям $f(E)$ и частотам $f(\omega)$ связаны соотношением $\hbar f(E)=f(\omega)$, поскольку должен сохраняться интеграл $\int f(E)dE=\int f(\omega)\,d\omega$. Поэтому (14.33) можно переписать в виде

$$W=\frac{3}{4\pi}\left(\frac{c}{n\omega_0}\right)^4\frac{\bar{\varepsilon}}{R^6}k_{\mathscr{D}^*\to\mathscr{D}}\left(\frac{\mathscr{E}}{\sqrt{\varepsilon}\,\mathscr{E}_i}\right)^4, \qquad (14.34)$$

$$\bar{\varepsilon}=\int\left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^4 f_{\mathscr{D}}(\omega)\varepsilon_A(\omega)\,d\omega. \qquad (14.35)$$

Здесь ω_0 – некоторая средняя частота, которую можно считать точкой пересечения кривых $f_{\mathscr{D}}(\omega)$ и $\varepsilon_A(\omega)$. Величина $\bar{\varepsilon}$ представляет собой интеграл перекрывания спектра люминесценции донора и спектра поглощения акцептора. Этот интеграл легко вычисляется, если оба спектра известны из эксперимента.



К определению интеграла перекрывания $\bar{\varepsilon}$

Формулу (14.33) впервые получил Фёрстер (1948), только без члена, учитывающего внутреннее поле. Этот член ввел Декстер в 1953 году. Поправку на внутреннее поле можно вычислить по формуле (9.2):

$$\left(\frac{\mathscr{E}}{\sqrt{\varepsilon}\,\mathscr{E}_i}\right)=\frac{3}{n(2+n^2)}.$$

Обычно при расчетах этот член считают равным единице.

Необходимо отметить, что выражения для вероятности переноса (14.33) и (14.34) верны только в случае слабого взаимодействия между молекулами донора и акцептора, когда справедлива теория возмущений и основанная на ней исходная формула (14.23). При слабом взаимодействии считается, что возбуждение сразу выходит из игры, как только оно попадает на акцептор. Например, быстро уходит в тепло за счет колебательной релаксации. Если же взаимодействие сильное, эта картина неверна. Донор и акцептор будут образовывать теперь обобществленные уровни, и возбуждение может исчезнуть только благодаря электронной дезактивации акцептора со

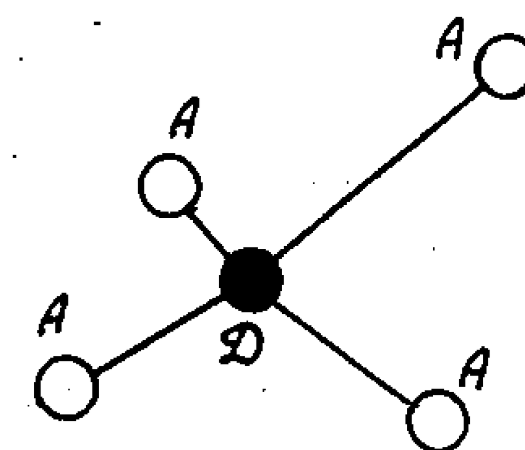
скоростью $\frac{1}{\tau_A}$. Подробное рассмотрение (Бурштейн, часть II, стр.113) показывает, что полная вероятность переноса возбуждения выражается формулой

$$W_{полн}=\frac{W}{1+\tau_A W}.$$

При $W\ll\frac{1}{\tau_A}$ (уловие применимости теории возмущений) получаем фёрстеровский результат $W_{полн}=W$. При сильном взаимодействии ($W\gg\frac{1}{\tau_A}$) $W_{полн}=\frac{1}{\tau_A}$.

Формула (14.34) определяет вероятность передачи энергии между фиксированной парой молекул, расположенных на определенном расстоянии друг от друга. Для того, чтобы определить закон распада возбужденного состояния, необходимо учесть взаимодействие каждой донорной молекулы со всеми акцепторными. Предполагая, что взаимодействие аддитивно, мы можем это сделать, суммируя по всевозможным парам донор-акцептор. Расчет наиболее прост, когда все молекулы неподвижны и расстояния между молекулами не изменяются со временем. Этот случай называется квазистатической теорией передачи энергии Фёрстера (квазистатической, потому что медленные движения частиц не влияют на результат).

Итак, пусть вероятность резонансной передачи энергии между двумя молекулами будет $W=\frac{C}{R^6}$, где константа C содержит все многочисленные множители формулы (14.34). Суммируя по всем акцепторам, уравнение распада данной молекулы-донора можно записать в виде



Распад донора на многих акцепторах

$$\frac{dn_{\mathscr{D}}}{dt}=-\sum_A W(R_{\mathscr{D}A})\,n_{\mathscr{D}}. \qquad (14.36)$$

При постоянных $R_{\mathscr{D}A}$ (статический случай) уравнение легко интегрируется

$$n_{\mathscr{D}}=n_{\mathscr{D}}(0)\exp\left[-\sum_A W(R_{\mathscr{D}A})t\right]=n_{\mathscr{D}}(0)\prod_A e^{-W(R_{\mathscr{D}A})t}. \qquad (14.37)$$

Теперь нужно учесть все молекулы доноров, что можно сделать, рассматривая разные акцепторные окружения вокруг одной молекулы донора

$$\bar{n}_{\mathscr{D}}=n_{\mathscr{D}}(0)\,\overline{\prod_A e^{-W(R_{\mathscr{D}A})t}} \qquad (14.38)$$

Отсюда видно, что распад является неэкспоненциальным, т.е. вероятность переноса энергии зависит от времени. Физика этого такова: сначала происходит тушение тех донорных молекул, к которым акцепторы наиболее близки. После того, как такие доноры "выгорают", энергия начинает передаваться на более далекие акцепторы и т.д.

Усреднение (I4.38) легко выполняется. Примем, что акцепторы равномерно распределены в пространстве. Тогда плотность вероятности обнаружения молекулы-акцептора в шаровом слое $R \div R+dR$ будет

$$dW(R) = \frac{4\pi R^2 dR}{V},$$

где V - объем вещества. Пусть в объеме V находится m молекул-акцепторов. Тогда среднее (I4.38) запишется в виде

$$\bar{n}_{\mathcal{D}} = n_{\mathcal{D}}(0)\left[\frac{1}{V}\int_0^V 4\pi R^2 dR\, e^{-W(R)t}\right]^m.$$

Устремляем теперь V и m к бесконечности, но так, чтобы $m=N_A V$, где $N_A = const$ - число акцепторов в I см^3:

$$\bar{n}_{\mathcal{D}} = \lim_{m\to\infty} n_{\mathcal{D}}(0)\left[1-\frac{1}{V}\int_0^V 4\pi R^2 dR\,(1-e^{-W(R)t})\right]^{N_A V} =$$

$$= n_{\mathcal{D}}(0)\exp\left\{-N_A\int_0^\infty 4\pi R^2 dR\,(1-e^{-\frac{c}{R^6}t})\right\}.$$

Производя замену переменной $\frac{ct}{R^6}=\frac{1}{x^2}$, $R^2 dR = \frac{\sqrt{ct}}{3}dx$, найдем

$$\bar{n}_{\mathcal{D}} = n_{\mathcal{D}}^{(0)}\exp\left\{-N_A\int_0^\infty \frac{4\pi}{3}\sqrt{ct}\,dx\,(1-e^{-\frac{1}{x^2}})\right\} =$$

$$= n_{\mathcal{D}}(0)\exp\left\{-\frac{4\pi^{3/2}}{3}N_A\sqrt{ct}\right\}.$$

Присоединяя сюда собственную (внутреннюю) дезактивацию донора с временем жизни $\tau_{\mathcal{D}}^0$, получаем закон распада для квазистатического механизма Ферстера:

$$n_{\mathcal{D}}(t) = n_{\mathcal{D}}(0)\exp\left\{-\frac{t}{\tau_{\mathcal{D}}^0} - 2q\sqrt{\frac{t}{\tau_{\mathcal{D}}^0}}\right\}. \qquad (I4.39)$$

Здесь

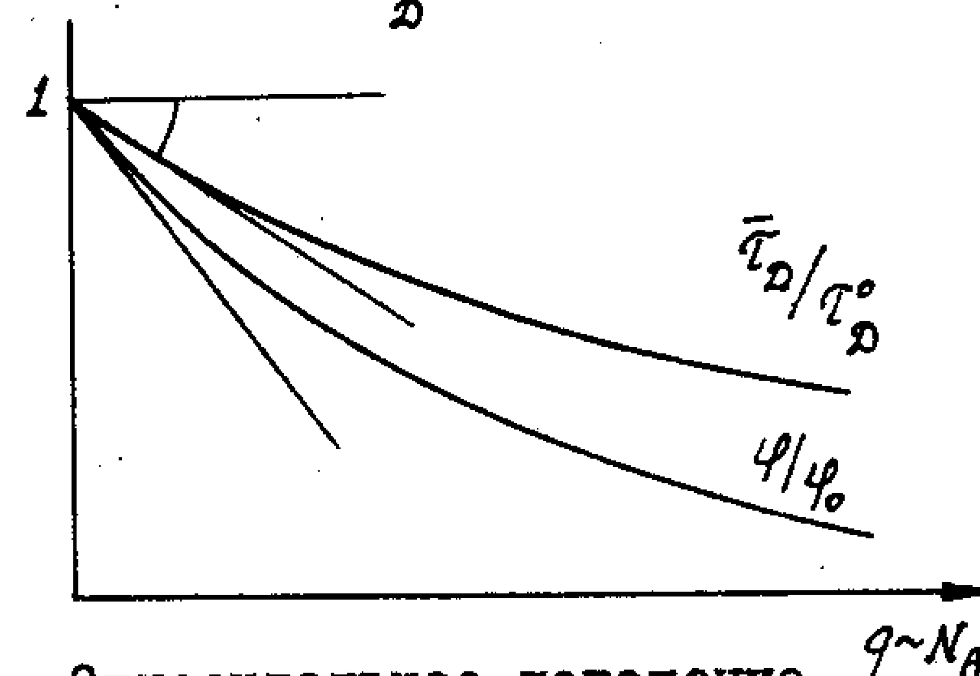
$$q = \frac{2\pi^{3/2}}{3}N_A\sqrt{c\tau_{\mathcal{D}}^0} = \qquad (I4.40)$$

$$= \frac{\pi}{\sqrt{3}}\left(\frac{c}{n\omega_0}\right)^2\left(\frac{\mathcal{E}}{n\mathcal{E}_i}\right)^2\sqrt{\bar{\mathcal{E}}\,\frac{\tau_{\mathcal{D}}^0}{\tau_{\mathcal{D}}^e}}\,N_A.$$

Любопытно, что точно такой же закон распада (естественно, с другими параметрами) мы имели в диффузионном механизме тушения (см. (I4.15)). Учитывая полученные там результаты, найдем для малых концентраций акцептора

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \mathcal{F}(q) \approx 1-\sqrt{\pi}\,q,$$

$$\frac{\bar{\tau}_{\mathcal{D}}}{\tau_{\mathcal{D}}^0} = 1+q^2-\frac{\mathcal{F}^{-1}(q)-1}{2} \approx 1-\frac{\sqrt{\pi}}{2}q. \qquad (I4.4I)$$



Относительное поведение квантового выхода и времени жизни в теории Фёрстера.

Таким образом, начальная скорость падения квантового выхода (с ростом концентрации акцептора) в два раза превышает такую скорость для времени жизни. Это является простым критерием проверки теории Фёрстера. Другой важной особенностью теории является зависимость миграции от интеграла перекрывания спектра поглощения и люминесценции $\bar{\mathcal{E}}$. Эта зависимость очень четко прослеживается в эксперименте.

В изложенном виде теория Фёрстера применима только к случаю, когда каждый акт переноса энергии приводит к дезактивации донора. Для концентрационного тушения это не имеет места, ибо когда донор тождествен акцептору, энергия возбуждения не деградирует при каждом акте переноса и может снова передаваться на другие молекулы. Тем не менее, опыт показывает, что резонансная миграция приводит к тушению люминесценции. Это может быть, если в процессе миграции возбуждение попадает на какие-то возмущенные молекулы, с которых облегчена дезактивация. В кристаллах это могут быть молекулы, расположенные вблизи дефектов. В жидкостях природа таких мест стока окончательно не выяснена. Не исключено, что ими могут быть ассо-

циаты. Несмотря на неполную ясность физики дела, теорию Фёрстера можно применить и к этому случаю, если формально принять (идея Вавилова), что имеются два типа резонансного переноса энергии: с вероятностью $k_1 N_A$ при переносе энергия полностью переходит в тепло, а с вероятностью $k_2 N_A$ переносится без потерь в тепло. Тогда выход люминесценции после переноса будет

$$\bar{\rho} = \frac{k_2}{k_1 + k_2}.$$

Полный выход люминесценции можно подсчитать следующим образом:

$$B = \varphi_o - (\varphi_o - \varphi)(1-\bar{\rho}).$$

Квантовый выход при бесконечно малой концентрации φ_o пропорционален полному числу излучающих молекул. Выход φ, рассчитанный по теории Фёрстера, пропорционален числу молекул, с которых энергия не мигрировала. Значит число мигрирующих молекул пропорционально $(\varphi_o - \varphi)$. Из них, согласно идее Вавилова, потеряла энергию в тепло $(1-\bar{\rho})$ -тая часть. Таким образом, общие потери пропорциональны члену $(\varphi_o - \varphi)(1-\bar{\rho})$. Подставляя сюда (I4.4I), получим

$$B \approx \varphi_o [1 - \sqrt{\pi}\, q (1-\bar{\rho})]. \qquad (I4.42)$$

Аналогичным образом получаем

$$\frac{\tau_\mathcal{D}}{\tau_\mathcal{D}^o} \approx 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} q (1-\bar{\rho}) \qquad (I4.43)$$

Для расчета поляризации примем, что ρ_o - поляризация непосредственно излучающих молекул (на которые энергия не переносилась в результате миграции), ρ_1 - поляризация молекул, излучающих после одного переноса на них энергии путем миграции, ρ_2 - после двух переносов и т.д. По определению

$$\rho_k = \frac{I_k^z - I_k^x}{I_k^z + I_k^x}.$$

Тогда поляризация полного излучения будет

$$p = \frac{\sum_k (I_k^z - I_k^x)}{\sum_k (I_k^z + I_k^x)} = \frac{\sum_k \rho_k I_k}{\sum_k I_k} = \frac{\rho_o I_o + \rho_1 I_1 + \dots}{I}.$$

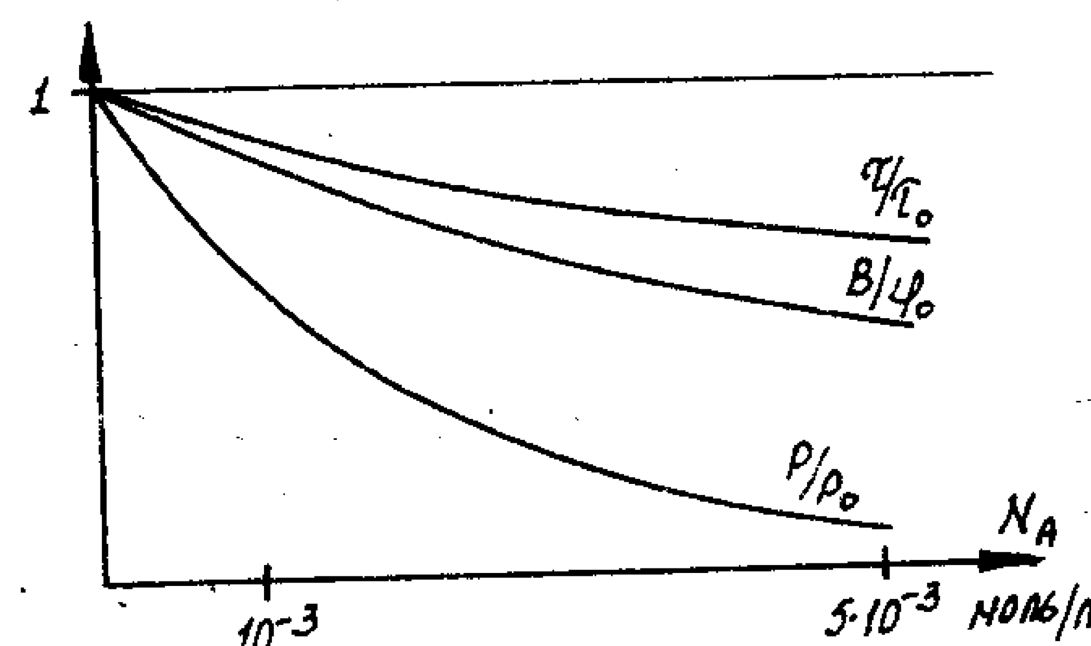
После первого же переноса поляризация резко уменьшается. Расчет показывает, что если $\rho_o = 1/2$, то $\rho_1 = 1/42$. Поэтому в числителе можно оставить только одно ρ_o:

$$\rho = \frac{\rho_o I_o}{I} = \rho_o \frac{\varphi}{\varphi_o - (\varphi_o - \varphi)(1-\bar{\rho})} = \rho_o \frac{\varphi/\varphi_o}{B/\varphi_o}.$$

Подставляя сюда (I4.42) и (I4.4I), получаем

$$\rho \approx \rho_o (1 - \sqrt{\pi}\, q \bar{\rho}). \qquad (I4.44)$$

Соотношения (I4.42), (I4.43), (I4.44) легко сопоставляются с экспериментом. Например, для концентрационного тушения глицеринового раствора флуоресцеина, начальные наклоны кривых τ/τ_o и B/φ_o отличаются в 2,2 раза, что близко к теоретической цифре 2. Поляризация уменьшается значительно сильнее, чем выход. Это означает, что вероятность переноса энергии без тушения (k_2) значительно больше, чем с тушением (k_1), т.е. $1-\bar{\rho} \ll 1$. Действительно, сравнивая начальные наклоны B/φ_o и



Изменение характеристик люминесценции при концентрационном тушении флуоресцеина (раствор в глицерине)

ρ/ρ_o, с помощью (I4.42) и (I4.44) определяем $1-\bar{\rho}$ = 0,I3. Пользуясь этой величиной, из начального наклона кривой поляризации по (I4.44) находим, что $\sqrt{\pi}\,\frac{q}{N_A}$ = 68·I0^{-20} см^3. ж) Эта цифра удивительно хорошо совпадает с теоретической величиной $\sqrt{\pi}\,\frac{q}{N_A}$ = = 67,5·I0^{-20} см^3, которая получается из формулы (I4.40) после подстановки туда параметров исследуемой системы: $\lambda_o = \frac{2\pi c}{\omega_o}$ = 509 ммк, $\frac{\tau_\mathcal{D}^o}{\tau_\mathcal{D}^e} = 1$ (квантовый выход флуоресцеина близок к единице), $\bar{\mathcal{E}}$ = = 3,3·I0^{-17} см^2. Поправка на внутреннее поле при этом не учитывается. Эти результаты демонстрируют хорошее количественное согласие теории передачи энергии Фёрстера с экспериментом.

Теория Фёрстера позволяет вычислить эффективное расстояние между молекулами донора и акцептора, на котором еще происходит перенос энергии. R_o можно определить так, чтобы вероятность дез-

ж) Цифры основаны на экспериментальных данных Галанина [I]. Они отличаются от приводимых автором вследствие того, что у него в формуле (I4.44) ошибочно опущено $\bar{\rho}$.

активации донора за счет переноса энергии на этом расстоянии равнялась скорости тепловой дезактивации донора:

$$W(R_o) = \frac{1}{\tau_D^o} . \tag{I4.45}$$

При этом $W(R) = \frac{1}{\tau_D^o}\left(\frac{R_o}{R}\right)^6$. С помощью (I4.34) и (I4.40) отсюда находим

$$R_o^6 = \frac{3}{4\pi}\left(\frac{c}{n\omega_o}\right)^4 \bar{\mathcal{E}}\,\frac{\tau_D^o}{\tau_D^e}\left(\frac{\mathscr{E}}{\sqrt{\bar{\mathcal{E}}}\,\mathscr{E}_i}\right)^4 = \frac{9}{4\pi^4}\left(\sqrt{\pi}\,\frac{q}{N_A}\right)^2 . \tag{I4.46}$$

Подставляя сюда определенное для раствора флуоресцеина в глицерине значение параметра $\sqrt{\pi}\,\frac{q}{N_A} = 68\cdot 10^{-20}$ см^3, получаем $R_o = 47\,\mathring{A}$ Таким образом, энергия переносится на расстояния, в десять раз превышающие размеры молекулы.

Эффективное расстояние миграции R_o можно грубо определить из эксперимента и другим, более простым способом. Из определения (I4.45) следует, что на этом расстоянии перенос в два раза увеличивает дезактивацию. Поэтому можно определить R_o как то расстояние, на котором поляризация уменьшается в два раза $\frac{p(R_o)}{p_o} = \frac{1}{2}$. Из экспериментального графика мы находим концентрацию c_o, при которой $\frac{p}{p_o} = 1/2$. Переход от c_o к R_o дается очевидной формулой

$$R_o = \sqrt[3]{\frac{3000}{4\pi N' c_o}} \ (\text{в см}) = \frac{7{,}35}{\sqrt[3]{c_o}} \ (\text{в } \mathring{A}) .$$

Здесь концентрация c_o выражена в моль/литр, N' – число Авогадро. Для рассмотренного раствора флуоресцеина $c_o = 3{,}2\cdot 10^{-3}$ моль/л, что дает $R_o = 50\,\mathring{A}$. Эта цифра очень близка к сделанной раньше строгой оценке ($R_o = 47\,\mathring{A}$). Таким же способом можно получить, что в случае концентрационного тушения хлорофилла $R_o = 80\,\mathring{A}$, а в случае сернокислого хинина $R_o \approx 8\,\mathring{A}$. Для хинина R_o практически совпадает с ван-дер-ваальсовским диаметром молекулы, т.е. тушение происходит при столкновениях, и переноса энергии на расстояние нет. Это является следствием малого перекрывания спектров поглощения и люминесценции хинина (мало $\bar{\mathcal{E}}$).

Рассмотрим вопрос о пределах применимости статической теории Фёрстера. Вопрос ставится так: каковы допустимые движения частиц, чтобы теория все еще выполнялась? В сколь угодно вязких средах все равно имеется поступательное диффузионное движение. На очень больших расстояниях от молекулы донора (за пределами сферы не-

коего критического радиуса R_{kp}) вероятность миграции энергии от донора к акцептору становится очень малой, такой, что время перехода энергии оказывается больше времени диффузии акцептора на расстояния $\sim R_{kp}$. В этом случае частицы неподвижными считать уже нельзя, и теория Фёрстера отказывает. Поскольку время переноса энергии на расстояние R есть $\frac{1}{W(R)} = \frac{R^6}{C}$, а время диффузии на это расстояние $\frac{R^2}{6\mathcal{D}}$, то условие применимости квазистатической теории Фёрстера имеет вид

$$\frac{R^6}{C} \leqslant \frac{R^2}{6\mathcal{D}} . \tag{I4.47}$$

Знак равенства дает определение радиуса критической сферы

$$R_{kp} = \left(\frac{C}{6\mathcal{D}}\right)^{1/4} . \tag{I4.48}$$

Когда акцепторы находятся вне критической сферы, окружающей донор, передача энергии будет определяться диффузией частиц. Диффузионный поток через сферу радиуса R_{kp} от одной молекулы донора в согласии с (I4.3) будет $4\pi R_{kp}\mathcal{D}$, и значит средняя скорость дезактивации донора

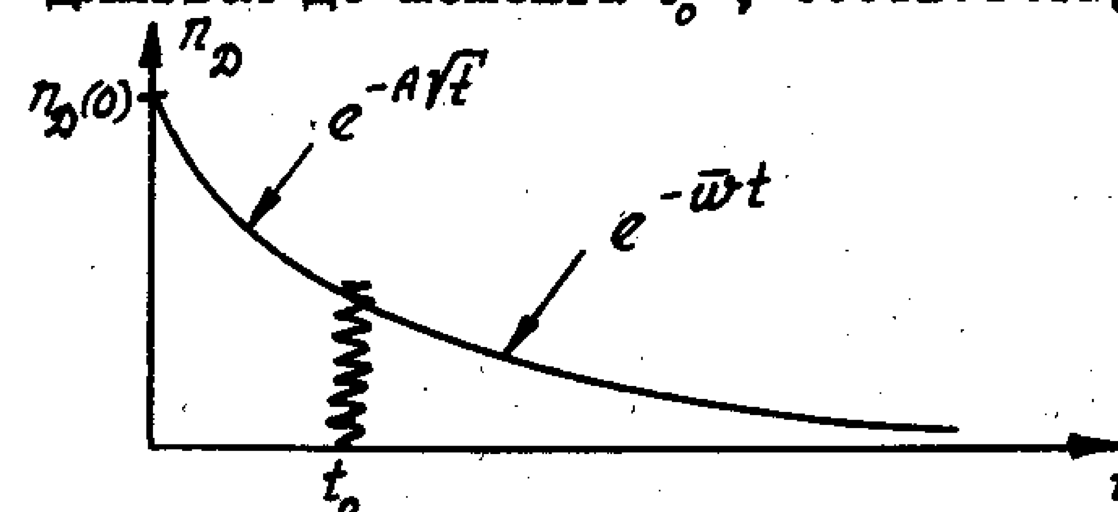
$$\bar{W} = 4\pi R_{kp}\mathcal{D}N_A . \tag{I4.49}$$

Подставляя сюда выражение для критического радиуса из (I4.48), получаем

$$\bar{W} = \frac{4\pi}{6^{1/4}} N_A C^{1/4}\mathcal{D}^{3/4} \approx 8 N_A C^{1/4}\mathcal{D}^{3/4} . \tag{I4.50}$$

В силу постоянства вероятности перехода распад идет по экспоненте $e^{-\bar{W}t}$. Таким образом, закон распада донора выглядит следующим образом: при малых временах дезактивируются те доноры, вокруг которых акцепторы расположены близко, в пределах критической сферы. При этом справедлив фёрстеровский закон распада $e^{-A\sqrt{t}}$. Он будет длиться до момента t_o, соответствующего акцепторам, находящимся на границе критической сферы

$$t_o = \frac{R_{kp}^2}{6\mathcal{D}} = \frac{R_{kp}^6}{C} = \sqrt{\frac{C}{6^3\mathcal{D}^3}} .$$



Общий характер распада возбужденного состояния донора

При больших временах распад становится экспоненциальным.

Для того, чтобы экспериментальная ситуация описывалась полностью фёрстеровским законом распада, необходимо, чтобы коэффициент диффузии возбуждений был много больше обычного коэффициента поступательной диффузии $\mathcal{D}$. Для первого, согласно формуле Эйнштейна, можно записать $R_o^2/6\tau_{\mathcal{D}}^o$. Поэтому условие применимости теории Фёрстера можно также записать в виде

$$\frac{R_o^2}{6\tau_{\mathcal{D}}^o} >> \mathcal{D} .$$

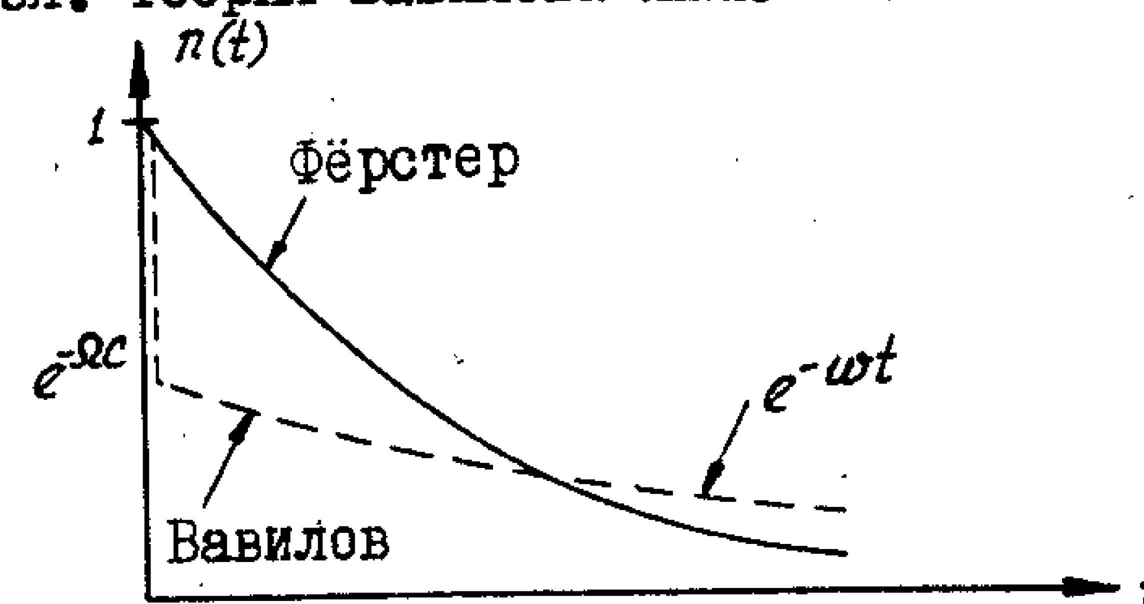
(Покажите, что это эквивалентно требованию $R_{kp} >> R_o$). Для $R_o \sim 50$ Å, $\tau_{\mathcal{D}}^o \sim 10^{-9}$ сек получается $R_o^2/6\tau_{\mathcal{D}}^o \approx 4\cdot 10^{-5}$ см^2/сек, т.е. диффузия возбуждения происходит так же быстро, как поступательная диффузия в маловязких жидкостях типа воды. Отсюда ясно, что для проверки следствий теории Фёрстера нужно использовать вязкие среды.

Говоря о резонансной миграции, нельзя не упомянуть о теории резонансной передачи Вавилова (см. его книгу "Микроструктура света"). Эта теория была создана до теории Фёрстера, когда еще не вполне был понятен механизм передачи. Поэтому она является феноменологической. Вавилов постулировал, что вероятность дезактивации при наличии миграции можно записать в виде

$$w = \frac{1}{\tau_o} + c(k_1 + k_2) ,$$

где τ_o - время жизни люминесценции при отсутствии миграции (когда концентрация $c \to 0$), а k_1 и k_2 - уже известные нам вероятности миграции с тушением и без тушения. Принимая постоянную во времени вероятность миграции, Вавилов постулирует тем самым экспоненциальный закон распада. Таким образом, теория Вавилова качественно расходится со схемой Фёрстера в самом важном пункте. Это означает, что она не передает удовлетворительно физику дела. Кроме того, Вавилову приходится снова вводить мгновенное тушение, ибо иначе нельзя объяснить, почему φ и τ изменяются по-разному. В теории же Фёрстера это объясняется автоматически неэкспоненциальностью распада. На основе выражения для вероятности дезактивации Вавилов получил формулы для выхода, длительности и поляризации люминесценции в процессе концентрационного тушения. Их удается хорошо согласовать с опытом, подбирая параметры k_1, k_2 и Ω. Это согласие с опытом, по мнению Вавилова, доказывает правильность

записи вероятности дезактивации. Конечно, с этим согласиться нельзя. Теория Вавилова является любопытным примером феноменологической схемы, неплохо натягивающейся на опыт, но не отражающей тем не менее существа дела. В настоящее время она представляет только исторический интерес.

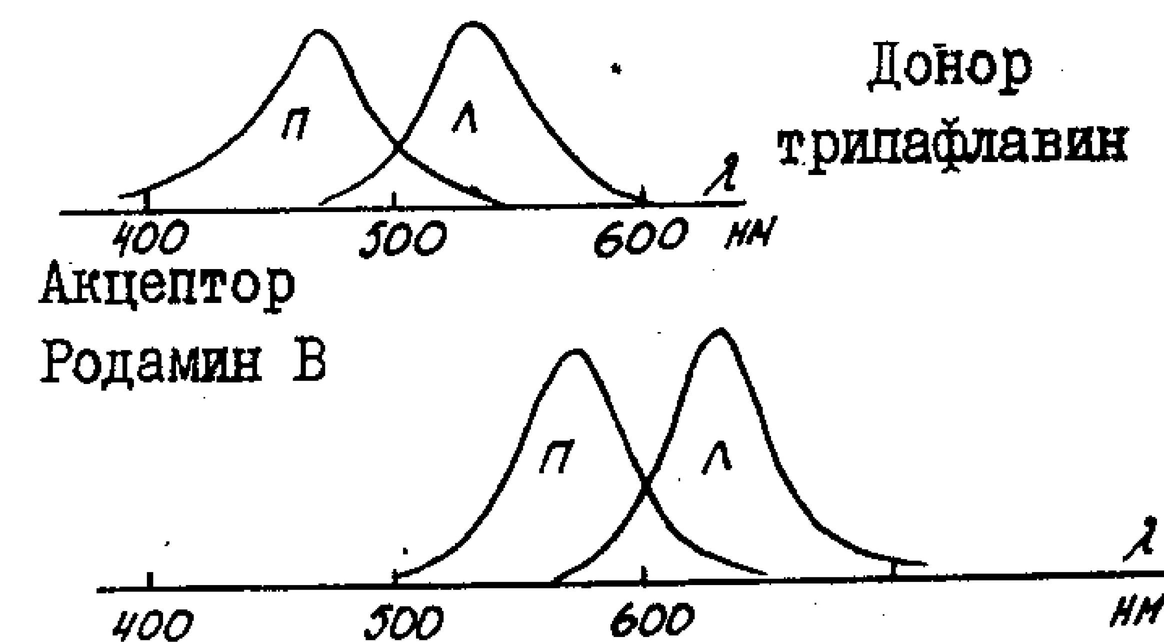


Сравнение законов распада в теориях Фёрстера и Вавилова. Спад при $t=0$ у Вавилова обусловлен мгновенным тушением. Кривые распада нигде не совпадают друг с другом даже асимптотически.

§ 14.5. Сенсибилизированная люминесценция

Рассмотрим случай, когда молекулы акцептора имеют более низкие энергетические уровни, чем молекулы донора. Тогда энергия после миграции на акцептор не может передаваться обратно донору и остается на акцепторе. Если акцептор способен люминесцировать, то будет наблюдаться его излучение. Такая люминесценция акцептора, происходящая за счет поглощения света донором, называется сенсибилизированной люминесценцией. Наблюдение сенсибилизированной люминесценции является прямым доказательством миграции энергии.

Рассмотрим для примера явления, происходящие в смешанном растворе трипафлавина (донор) и родамина В (акцептор). Спектр поглощения акцептора хорошо перекрывается со спектром флуоресценции донора, что, согласно теории Фёрстера, является необходимым условием резонансной передачи энергии. Возбуждение производится светом, поглощаемым в основном донором. При концентрациях обоих веществ 10^{-4} моль/л,



Взаимное расположение спектров поглощения (П) и люминесценции (Л) трипафлавина и родамина.

когда расстояния между молекулами велики, наблюдается только люминесценция донора. При концентрации 10^{-3} моль/л уже превалирует люминесценция акцептора. Одновременно наблюдается тушение люминесценции донора и сокращение его времени жизни. Эффективный радиус тушащих встреч оказывается 70 Å, и все описанные явления не зависят от вязкости растворителя. Все эти факты являются убедительным доказательством существования миграции энергии на расстояния, многократно превышающие размеры молекул.

Люминесценция родамина в рассмотренной системе может происходить также за счет поглощения и последующего переизлучения фотонов, испущенных трипафлавином. Однако такой процесс не должен сопровождаться уменьшением квантового выхода и времени жизни донора. Поскольку тушение люминесценции донора наблюдается на опыте, это означает, что переизлучение играет в данном случае второстепенную роль.

Согласно теории Фёрстера, тушение вследствие резонансной миграции энергии не зависит от величины времени жизни донора τ_D^o. Действительно, из формул (14.41) и (14.40) для константы тушения K_Q получаем выражение

$$K_Q = \lim_{N_A \to 0} \frac{\frac{\varphi_D^o}{\varphi_D} - 1}{N_A} = \sqrt{\pi}\,\frac{q}{N_A} \sim \sqrt{\bar{\varepsilon}\,\frac{\tau_D^o}{\tau_D^e}} \qquad (14.51)$$

Поскольку $\frac{\tau_D^o}{\tau_D^e} \approx 1$, то отношение $K_Q/\sqrt{\bar{\varepsilon}}$ должно быть константой и не зависеть от τ_D^o. Это предсказание теории хорошо оправдывается. Достаточно сравнить тушение красителей, у которых время жизни $\tau_D^o \sim 10^{-8}$ сек с тушением люминесценции ураниловых солей ($\tau_D^o \sim 10^{-3}$ сек). Для красителей получается $K_Q/\sqrt{\bar{\varepsilon}} \approx 0{,}4 - 0{,}7 \cdot 10^{-10}$ см, а для сернокислого уранила $K_Q/\sqrt{\bar{\varepsilon}} \approx 10^{-10}$ см (разумеется, измерения сделаны для сильно вязких сред). Таким образом, этот параметр практически не изменяется при изменении τ_D^o на 5 порядков! Независимость тушения от времени жизни донора резко отличает миграционный механизм тушения от диффузионного, для которого константа тушения пропорциональна τ_D^o [см. (14.19а)].

В некоторых случаях квантовый выход сенсибилизированной люминесценции оказывается больше, чем выход люминесценции донора. Это происходит в результате перераспределения потока поглощенных донором квантов света. Вместо того, чтобы претерпевать тепловое

тушение на доноре, они мигрируют на акцептор, откуда и высвечиваются с большей эффективностью (если $\varphi_A > \varphi_D$). Еще более интересное перераспределение потока поглощенных фотонов происходит в органических кристаллах. Известно, что добавление небольших количеств нафтацена к антрацену (достаточно одной молекулы нафтацена на 10^5 молекул антрацена!) сильно уменьшает свечение антрацена и приводит к появлению люминесценции нафтацена. Оценки по формулам Фёрстера показывают, что непосредственная передача энергии возбуждения с молекулы антрацена на молекулу нафтацена не может объяснить это явление из-за слишком большого расстояния между молекулами. Объяснение заключается в том, что уже в решетке антрацена существует миграция энергии между соседними молекулами. Оценка по формуле (14.34), которая, впрочем, не вполне применима к данному случаю из-за сильного взаимодействия между молекулами, дает для вероятности миграции величину $w = 10^{11}$ сек$^{-1}$. Таким образом, энергия возбуждения значительно быстрее мигрирует с данной молекулы антрацена, чем успевает с нее высветиться ($\tau_{антр} = 4 \cdot 10^{-9}$ сек). В результате в кристалле возникает быстро движущееся возбуждение – экситон. Если такой экситон достигнет молекулы нафтацена, он может погибнуть, ибо электронный уровень нафтацена лежит ниже, чем у антрацена. Таким образом, нафтацен люминесцирует в кристалле антрацена потому, что он перехватывает электронные возбуждения антрацена в результате движения экситонов. Кристалл антрацена как бы собирает кванты возбуждающего света и эффективно передает их энергию ловушкам – молекулам нафтацена.

§ 14.6. Триплет-триплетная миграция

В предыдущем параграфе речь шла о сенсибилизированной флуоресценции. Наряду с ней можно также наблюдать сенсибилизированную фосфоресценцию, возникающую в результате миграции энергии по триплетным состояниям молекул. Существование триплет-триплетной миграции впервые доказали Теренин и Ермолаев в 1952 году экспериментом. Они подобрали такую пару донор-акцептор, что возбужденный синглетный уровень S_A акцептора (нафталин) лежал выше синглетного уровня S_D донора (бензофенон). Это исключало передачу энергии по синглетным уровням и приводило к тому, что возбуждающий свет с длиной волны 365 нм мог поглощать только донор. С другой стороны, триплетный уровень акцептора T_A лежал ниже трипле-

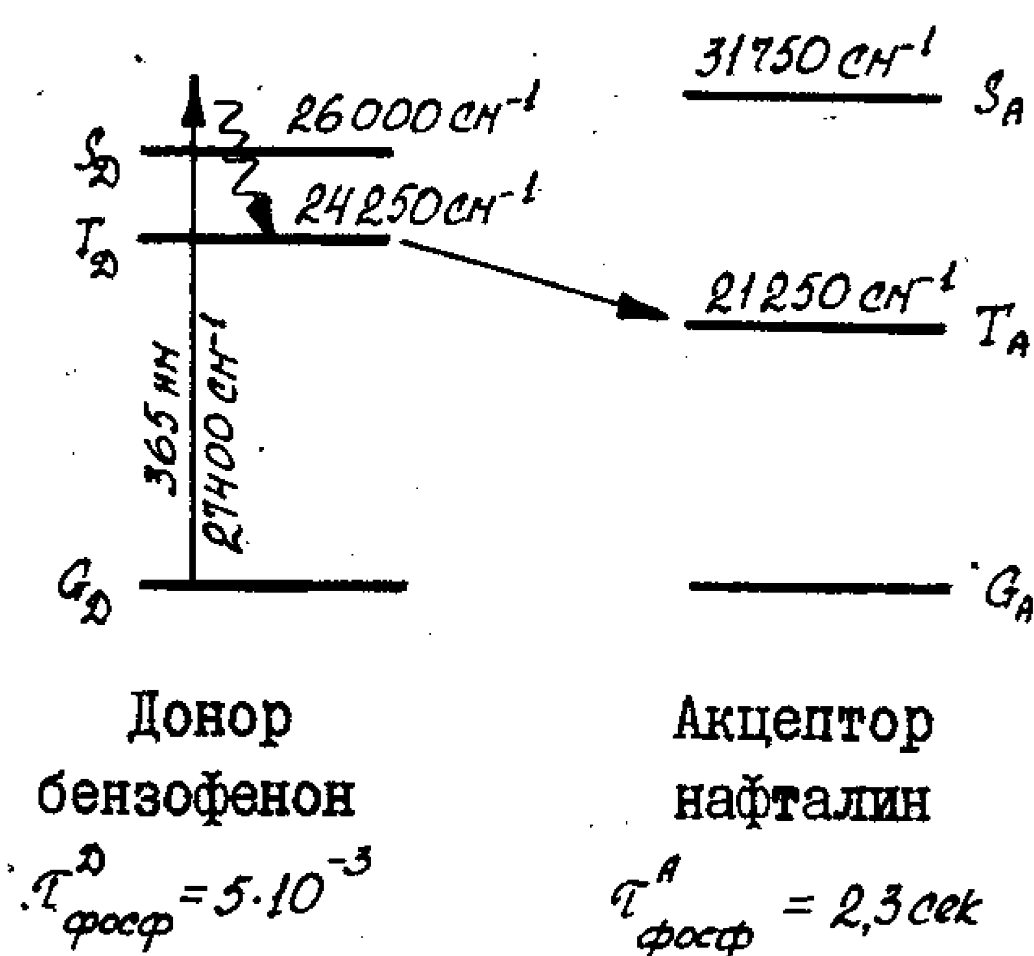


Схема уровней донора и акцептора при наблюдении триплет-триплетной миграции

та донора T_D, что делало возможной передачу энергии по триплетным уровням. Молекулы донора и акцептора растворялись в спирто-эфирной смеси, и раствор замораживается при 77°С. При малых концентрациях акцептора наблюдалась только фосфоресценция бензофенона (донора), но при больших добавках нафталина эта фосфоресценция тушилась, и появлялась фосфоресценция нафталина. Его свечение можно выделить фосфороскопом, используя большое различие в $\tau^D_{фосф}$ и $\tau^A_{фосф}$. Спектр фосфоресценции акцептора оказывался таким же, что и при прямом возбуждении. Спектр поглощения донора при этом тоже не изменялся. Значит комплексообразования нет. Таким образом, появление фосфоресценции непосредственно невозбуждаемых молекул акцептора доказывает миграцию энергии от донора к акцептору по триплетным состояниям.

Триплет-триплетная миграция интересна тем, что она дает пример другого механизма передачи энергии, отличного от диполь-дипольного, рассматривавшегося в теории Фёрстера. Это отличие вытекает из следующих экспериментальных фактов.

1) Закон тушения донора при триплет-триплетной миграции не описывается формулой Фёрстера (14.41), но хорошо укладывается на формулу Перрена для мгновенного тушения

$$\frac{\varphi_D^0}{\varphi_D} = e^{\Omega N_A}.$$

Этот экспоненциальный закон выполняется при тушении в 10–40 раз. Объем сферы действия Ω соответствует расстоянию между молекулами в 13 Å (для пары бензофенон-нафталин), т.е. эффективный радиус миграции всего раза в два превышает размеры молекулы. Если вычислить этот радиус по формуле (14.46) для диполь-дипольного механизма передачи, то получится $R_0 \approx 1$ Å, т.е. величина, меньшая, чем размер молекулы. Такое маленькое R_0 является следствием малости экстинкции синглет-триплетного поглощения акцептора ε_A (интеркомбинационный запрет).

2) Время жизни донора уменьшается при триплет-триплетном переносе значительно слабее, чем квантовый выход. Опыт дает $\frac{\tau_D/\tau_D^0}{\varphi_D/\varphi_D^0}(N_A \to 0) \approx 0{,}1$ вместо 0,5 по теории Фёрстера (см.(14.41)).

3) Эффективность передачи по диполь-дипольному механизму зависит от вероятности переходов в акцепторе $\bar\varepsilon_A$ [см. (14.40)]. Однако измерения показали, что вероятность триплет-триплетного переноса не зависит от $\bar\varepsilon_A$ при ее изменении на три порядка.

На первый взгляд весьма настораживает выполнение закона тушения Перрена для триплет-триплетной миграции. Ведь мы уже знаем, что мгновенному тушению нельзя придать физический смысл. Однако тот факт, что время жизни фосфоресценции донора хоть слабо, но все же изменяется, означает, что мы имеем дело не с мгновенным тушением в собственном смысле слова. Поэтому закон Перрена может выполняться только приближенно, а близость к нему закона тушения просто свидетельствует об очень быстром убывании вероятности передачи с расстоянием, значительно более быстром, чем $1/R^6$. Такое быстрое убывание обеспечивает обменное взаимодействие – особый квантовый эффект, возникающий при перекрывании волновых функций донора и акцептора вследствие неразличимости электронов. Матричный элемент этого взаимодействия описывается обменным интегралом

$$Z = \int \tilde\psi_{D*}(\vec r_1)\,\tilde\psi_A(\vec r_2)\,\hat H\,\psi_D(\vec r_2)\,\psi_{A*}(\vec r_1)\,d\vec r_1\,d\vec r_2\,,$$

где $\hat H = \frac{e^2}{r_{12}}$ – кулоновское взаимодействие. Подставляя это в (14.23) и проделывая соответствующие выкладки, получим для вероятности переноса энергии в паре донор-акцептор вместо (14.33) выражение (Декстер [3]).

$$W(R) = \frac{2\pi}{\hbar} Z^2 \int f_D(E)\,\mathcal{E}_A(E)\,dE\,, \qquad (14.52)$$

где $\mathcal{E}_A(E) = \varepsilon_A(E) / \int \varepsilon_A(E)\,dE$ – нормированная экстинкция акцептора. Вследствие экспоненциального убывания с расстоянием волновых функций на периферии молекулы обменный интеграл можно записать в виде

$$Z = K \exp\left\{-\frac{R}{L}\right\}, \qquad (14.53)$$

где L – эффективный боровский радиус молекулы. Эта запись верна только асимптотически при $R \gg L$. Используя (I4.53), вероятность переноса можно записать в виде

$$W(R) = \frac{1}{\tau_{\mathcal{D}}^{o}} \exp\left\{\gamma\left(1 - \frac{R}{R_o}\right)\right\}, \qquad (I4.54)$$

где $\gamma = 2R_o/L$, $\frac{e^{\gamma}}{\tau_{\mathcal{D}}^{o}} = \frac{2\pi}{\hbar} k^2 \int f_{\mathcal{D}}(E) \varepsilon_A(E)\, dE$. Здесь, как и раньше, R_o – критический радиус переноса, определяемый условием

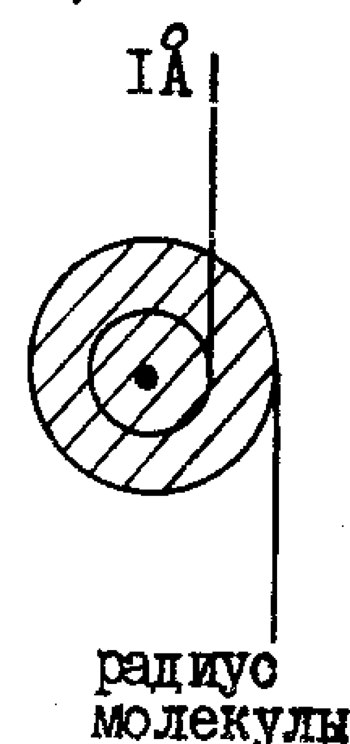
$$W(R_o) = \frac{1}{\tau_{\mathcal{D}}^{o}}.$$

На основе выражения (I4.54) можно вычислить таким же способом, как в теории Фёрстера, закон распада донора на многих акцепторах и затем законы тушения и убывания $\tau_{\mathcal{D}}$. Однако эти вычисления можно проделать только численно. Анализ таких расчетов, проделанных на ЭВМ, показывает [4], что закон тушения Перрена, строго говоря, не выполняется, ибо объем сферы "мгновенного тушения" Ω уменьшается с ростом N_A. Однако зависимость Ω от N_A оказывается крайне слабой, так что она теряется на опыте в ошибках эксперимента. Экспериментальные зависимости $\varphi_{\mathcal{D}}/\varphi_{\mathcal{D}}^{o}$ и $\tau_{\mathcal{D}}/\tau_{\mathcal{D}}^{o}$ хорошо натягиваются на результаты теоретического расчета, что позволяет определить параметры. Так, для пары бензофенон-нафталин получается

$$\gamma = 18$$
$$R_o = 12{,}9\ \text{Å}$$
$$L = 1{,}43\ \text{Å}.$$

Любопытно, что критический радиус R_o почти точно совпал с радиусом сферы "мгновенного тушения", найденного из закона Перрена (I3 Å). Эффективный боровский диаметр $2L$ оказывается порядка "толщины" электронного облака сопряженной π-системы ароматических молекул.

Разумеется, обменное взаимодействие имеет место и в случае синглет-синглетного переноса энергии. Однако оно не влияет на наблюдаемую картину тушения, поскольку диполь-дипольный перенос становится более эффективным на значительно бо́льших расстояниях. Общая схема критических радиусов передачи имеет вид



Многочисленные примеры миграции энергии возбуждения можно найти в книгах Теренина (глава 5) и Турро (глава 5).

Литература

Учебники и монографии

1. Багавантам С., Венкатарайуду Т., Теория групп и ее применение к физическим проблемам, ИЛ, М., 1959.

2. Белламн Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.

3. Беллами Л., Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, "Мир", М., 1971.

4. Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П., Релятивистская квантовая теория, часть I, "Наука", М., 1968.

5. Блохинцев Д.И., Основы квантовой механики, "ВШ", М., 1961.

6. Бурштейн А.И., Лекции по курсу квантовая кинетика, части I и 2, НГУ, Новосибирск, 1968.

7. Волькенштейн М.В., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И., Колебания молекул в 2-х томах, Гостехиздат, М.-Л., 1949. Второе издание с участием Л.А.Грибова, "Наука", 1972

8. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949.

9. Герцберг Г., Электронные спектры и строение многоатомных молекул, "Мир", М., 1969.

10. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, М., 1961.

11. Грибов Л.А., Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул, изд-во АН СССР, М., 1963.

12. Грибов Л.А., Введение в теорию и расчет колебательных спектров многоатомных молекул, изд-во ЛГУ, Л., 1965.

13. Ельяшевич М.А., Атомная и молекулярная спектроскопия, Физматгиз, М., 1962.

14. Любарский Г.Я., Теория групп и ее применение в физике, Гостехтеориздат, М., 1957.

15. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.

16. Маянц Л.С., Теория и расчет колебаний молекул, изд-во АН СССР, М., 1960.

17. Мейстер Т.Г., Электронные спектры многоатомных молекул, изд-во ЛГУ, Л., 1969.

18. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П., Колебательные спектры многоатомных молекул, "Наука", М., 1970.

19. Сивин С., Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды, "Мир", М., 1971.

20. Степанов Б.И., Грибковский В.П., Введение в теорию люминесценции, изд. АН БССР, Минск, 1963.

21. Сущинский М.М., Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, "Наука", М., 1969.

22. Теренин А.Н., Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, "Наука", Л., 1967.

23. Турро Н., Молекулярная фотохимия, "Мир", М., 1967.

24. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, М., 1957.

25. Шпольский Э.В., Атомная физика, т.I, Физматгиз, М., 1963.

ЖУРНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Глава I.

I. Хачкурузов Г.А., Оптика и спектроскопия, 6, 463 (1959).

Глава 2.

I. Swenson C.A., Spectrochimica acta, 21, 987 (1965).

Глава 5.

I. Морозов В.П., Россихин В.В., Успехи химии, 40, 349 (1971).

2. Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K., J. Chem. Phys. 24, 1139 (1956).

3. Морозов В.П. и др., Оптика и спектроскопия, 15, 617 (1963)

4. Nibler J.W., Pimentel G.C., J. Molec. Spectr. 26, 294 (1968).

5. Михайленко В.И., Украинский физический журнал, 14, 1247 (1969).

6. King G.W., J. Chem. Phys. 5, 405 (1937)

7. Dennison D.M., Rev. Mod. Phys. 12, 175 (1940).

8. Shaffer W.H., Newton R.R., J. Chem. Phys. 10, 405 (1942).

9. Glockler G., Rev. Mod. Phys. 15, 111 (1943).

10. Heath D.F., Linnett J.W., Trans. Faraday Soc. 44, 556 (1948).

11. Rytel M., Acta phys. Polon. 19, 273 (1960).

12. Kuchitsu K., Bartell L.S., J. Chem. Phys. 36, 2460 (1962).

13. Морозов В.П., Журнал физической химии, 31, 238 (1957).

14. Allavena M., Bratož S., J. Chim. Phys. 60, 1199 (1963).

Глава 6.

I. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И., Оптика и спектроскопия, 32, 52 (1972).

Глава 7.

I. Ягудаев М.Р. и др., Известия АН СССР, Серия химическая, № 7, 1189 (1964).

Глава 9.

I. Mirone P., Spectrochimica acta 22, 1897 (1966); J. Molec. Spectr. 28, 144 (1968).

2. Раков А.В., Труды физического института им.Лебедева АН СССР, 27, 111 (1964).

3. Жижин Г.Н., Усманов А., Физика твердого тела 13, 1538 (1971).

4. Posener D.W., Australian J. Phys. 12, 184 (1959).

5. Сечкарев А.В., Дворовенко Н.И., Известия вузов СССР, Физика, № 1, 13 (1965).

Глава 10.

I. Иогансен А.В., ДАН СССР 164, 610 (1965).

2. Yellin W., Courchene W.L., Nature, 219, 852 (1968).

3. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И., Журнал структурной химии 12, 591 (1971).

4. Иогансен А.В., Куркчи Г.А., Оптика и спектроскопия 13, 480 (1962).

5. Morokuma K., Pedersen L., J. Chem. Phys. 48, 3275 (1968).

Глава 12.

I. Морозов Ю.В., Куклин А.И., Биофизика, 9, 299 (1964).

Глава 13.

I. Weber G., Biochem. J. 51, 145 (1952).

2. Борисова О.Ф. и др., ДАН СССР, 159, 1154 (1964).

Глава 14.

I. Галанин М.Д., Труды физического института им.Лебедева АН СССР, 12, 3 (1960).

2. Rohatgi K.K., Singhal G.S., J. Phys.Chem. 70, 1695 (1966).

3. Dexter D.L., J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).

4. Inokuti M., Hirayama F., J. Chem. Phys. 43, 1978 (1965).

С О Д Е Р Ж А Н И Е

Предисловие 3

I часть. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Г л а в а I. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 5
§ I.I. Разделение электронного, колебательного и вращательного движений молекулы 5
§ I.2. Классическое решение колебательной задачи . . 7
§ I.3. Квантовомеханическое решение колебательной задачи 9
§ I.4. Проявление колебательных переходов в ИК-поглощении и комбинационном рассеянии (КР) . . I4

Г л а в а 2. ИНТЕНСИВНОСТЬ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В ИНФРАКРАСНОМ ПОГЛОЩЕНИИ И КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ I8
§ 2.I. Вероятность поглощения и испускания I8
§ 2.2. Зависимость матричных элементов от нормальных координат 2I
§ 2.3. Интенсивность поглощения и излучения одного гармонического осциллятора. 25
§ 2.4. Интенсивность поглощения и излучения совокупности осцилляторов 33
§ 2.5. Зависимость наблюдаемых интенсивностей от показателя преломления среды. 37

Г л а в а 3. СТЕПЕНЬ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ 4I

Г л а в а 4. ПРАВИЛА ОТБОРА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ . . . 53
§ 4.I. Качественное рассмотрение правил отбора . . . 53
§ 4.2. Точечные группы симметрии 55
§ 4.3. Теория представлений 62
§ 4.4. Теория характеров 66
§ 4.5. Правила отбора для интенсивностей линий ИК-поглощения и комбинационного рассеяния. . . . 7I

Г л а в а 5. РАСЧЕТ ЧАСТОТ СОБСТВЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ 79
§ 5.I. Вековое уравнение 80
§ 5.2. Вычисление матрицы кинематических коэффициентов 83
§ 5.3. Расчет колебаний для молекулы воды 86
§ 5.4. Силовые постоянные для молекулы воды 9I
§ 5.5. Изотопические соотношения 98
§ 5.6. Матрица формы колебаний для H_2O 99
§ 5.7. Среднеквадратичные амплитуды колебаний . . . I00

Г л а в а 6. МЕТОД ПАРЦИАЛЬНЫХ ОСЦИЛЛЯТОРОВ I03
§ 6.I. Взаимодействие двух осцилляторов I04
§ 6.2. Резонанс Ферми I06
§ 6.3. Метод парциальных осцилляторов I08
§ 6.4. Применение метода парциальных осцилляторов к молекуле воды III
§ 6.5. Преимущества и недостатки метода парциальных осцилляторов II8

Г л а в а 7. СПОСОБЫ РАСЧЕТА ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ I22
§ 7.I. Валентно-оптическая схема для расчета интенсивностей в ИК-спектрах I22
§ 7.2. Расчет интенсивностей для молекулы воды . . I26
§ 7.3. Валентно-оптическая схема в применении к комбинационному рассеянию I3I
§ 7.4. Применение метода парциальных осцилляторов к расчету интенсивностей в ИК-спектрах. . . I32
§ 7.5. Интенсивность обертонов и составных тонов . I37
§ 7.6. Вычисление интенсивностей линий комбинационного рассеяния воды методом парциальных осцилляторов I38

Г л а в а 8. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ГРУППИРОВКИ И ЧАСТОТЫ. . I45

Г л а в а 9. ПРОЯВЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ. . 154
§ 9.1. Классификация и проявление ван-дер-ваальсовских взаимодействий 155
§ 9.2. Ширина спектральных линий 159
§ 9.3. Корреляционная теория формы линии 163
§ 9.4. Механизмы уширения колебательных переходов в жидкостях 170
§ 9.5. Локальные диполь-дипольные взаимодействия и неоднородное уширение линии 175

Г л а в а 10. СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ 182
§ 10.1. Основные закономерности 182
§ 10.2. Проблема ширины линий 187
§ 10.3. Природа водородной связи 190
§ 10.4. Некоторые примеры 196
§ 10.5. Критерий Чулановского 200

II часть. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Г л а в а 11. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ 202
§ 11.1. Колебательная структура электронных переходов 202
§ 11.2. Классификация электронных переходов 206

Г л а в а 12. СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ 213
§ 12.1. Основные законы люминесценции 213
§ 12.2. Флуоресценция и фосфоресценция 218
§ 12.3. Кинетическая схема люминесценции 225

Г л а в а 13. ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ 234
§ 13.1. Дихроизм в спектрах поглощения 234
§ 13.2. Поляризация люминесценции 236

Г л а в а 14. ПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ 248
§ 14.1. Тушение посторонней примесью 248

§ 14.2. Диффузионная теория Свешникова 254
§ 14.3. Концентрационное тушение 262
§ 14.4. Теория резонансной миграции Фёрстера 266
§ 14.5. Сенсибилизированная люминесценция 279
§ 14.6. Триплет-триплетная миграция 281

Литература 286
Содержание 290